



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2001-357845

(43) Date of publication of application : 26.12.2001

(51) Int.CI.

H01M	4/52
C01G	53/04
H01M	4/32
H01M	4/62
H01M	4/64
H01M	4/74
H01M	4/80
H01M	10/30

(21) Application number : 2000-  
181389

(71) Applicant : CANON INC

(22) Date of filing :

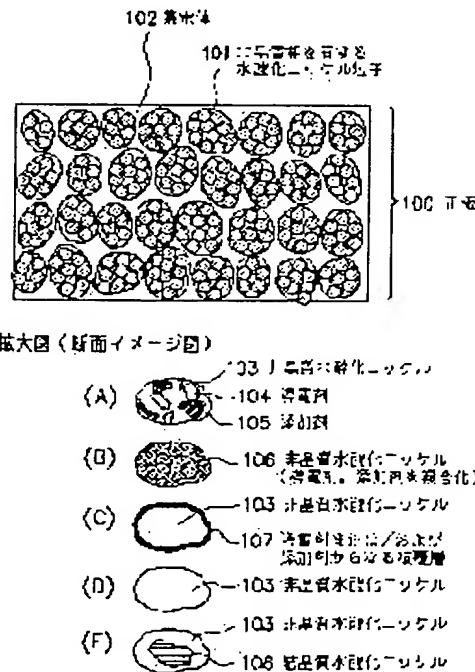
16.06.2000 (72) Inventor : TANI ATSUSHI  
KAWAKAMI SOICHIRO

## (54) NICKEL-BASED SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING FOR THIS SECONDARY BATTERY

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nickel-based secondary battery having a positive electrode with high utilization factor of an active material, high energy density, high overcharge resistance, and a long life.

**SOLUTION:** This secondary battery has the positive electrode 100 formed with a material 101 containing nickel hydroxide particles having a specific amorphous phase, and the nickel hydroxide particles have a half value width in a diffraction peak in (001) planes appearing in the vicinity of diffraction angle  $2\theta=19^\circ$  in X-ray diffraction using Cu K $\alpha$  rays  $\geq 1.2^\circ$  and a half value width in a diffraction



peak in (101) planes appearing in the vicinity of  $2\theta=38^\circ \geq 1.5^\circ$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-357845

(P 2001-357845 A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.C1.

H01M 4/52  
C01G 53/04  
H01M 4/32  
4/62  
4/64

識別記号

F I

H01M 4/52  
C01G 53/04  
H01M 4/32  
4/62  
4/64

テマコード (参考)

4G048  
5H017  
5H028  
C 5H050  
A

審査請求 未請求 請求項の数65 O L (全29頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-181389 (P 2000-181389)

(22) 出願日

平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 谷 篤

東京都大田区下丸子3丁目30番地2号 キ  
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番地2号 キ  
ヤノン株式会社内

(74) 代理人 100091144

弁理士 萩上 豊規

最終頁に続く

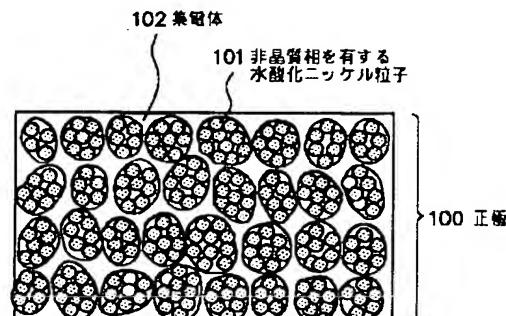
(54) 【発明の名称】ニッケル系二次電池及び該二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質利用率が高く、エネルギー密度が高く、且つ耐過充電性に優れ、長寿命な正極を備えたニッケル系二次電池を提供する。

【解決手段】 特定の非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子を含有する材料101を使用して形成された正極

(100) を有する二次電池であって、該水酸化ニッケル粒子は、CuのK $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $1.2^\circ$ 以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.5^\circ$ 以上であることを特徴とする。



要部拡大図（断面イメージ図）



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも正極、負極、セパレータ、及びアルカリ電解液からなる電解質を有する二次電池において、前記正極は活物質層と集電体とからなり、該活物質層は、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が1.2°以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が1.5°以上である非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を含有する材料で構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、X線回折の結果から算出される(001)面及び(101)面に対して垂直方向の結晶子の大きさが、いずれも8ナノメートル以下のものであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、表面に凹凸のある不定形状であり、平均粒子径が0.2~2μmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛又は/及びカドミウムを少量成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項5】前記亜鉛又は/及びカドミウムの含有量は、水酸化物に換算した値で0.2重量%未満であることを特徴とする請求項4に記載の二次電池。

【請求項6】前記正極の活物質層を構成する材料は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子に加えて、導電剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項7】前記導電剤は、金属コバルト又は/及びコバルト化合物であることを特徴とする請求項6に記載の二次電池。

【請求項8】前記導電剤の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で5~20%の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項9】前記導電剤としての前記金属コバルト及びコバルト化合物は、非晶質相を有することを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項10】前記導電剤は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を被覆している、あるいは前記水酸化ニッケルの粒子と複合化していることを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載の二次電池。

【請求項11】前記コバルト化合物は、一酸化コバルト、水酸化コバルト、及び結晶中にアルカリ金属を含有したコバルト酸化物からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項12】前記アルカリ金属は、カリウム、ナトリ

ウム、及びリチウムからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項11に記載の二次電池。

【請求項13】前記正極の活物質層を構成する材料は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と前記導電剤に加えて、添加剤として、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物、及び周期表の3A族に属する金属化合物からなる群から選択される少なくとも一種の金属化合物を含有すること特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の二次電池。

【請求項14】前記添加剤の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で1~5%の範囲であること特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項15】前記添加剤は、非晶質相を有することを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項16】前記添加剤は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を被覆している、あるいは前記水酸化ニッケルの粒子と複合化していることを特徴とする請求項13乃至15のいずれかに記載の二次電池。

【請求項17】前記アルカリ土類金属化合物は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項18】前記希土類化合物は、イットリウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項19】前記周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物は、チタン、バナジウム、クロム、及びマンガンからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項20】前記周期表の3A族に属する金属化合物は、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項21】前記添加剤は、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、及びアルミニウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項22】前記正極の活物質層は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が0.8°以下であ

り、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.1^\circ$ 以下である、結晶質水酸化ニッケルの粒子とを含有する材料で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項23】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、実質的に球状であり、平均粒子径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であり、該平均粒子径は前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し、5倍以上であることを特徴とする請求項22に記載の二次電池。

【請求項24】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で $10 \sim 70\%$ の範囲であることを特徴とする請求項22に記載の二次電池。

【請求項25】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛、マグネシウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含んでいることを特徴とする請求項22に記載の二次電池。

【請求項26】前記正極の集電体は、ニッケル又はニッケルメッキした金属からなる、発泡状金属多孔体又は金属繊維で構成された不織布からなるものであることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載の二次電池。

【請求項27】前記正極の集電体は、ニッケル又はニッケルメッキした金属からなる、パンチングメタル、エクスパンドメタル、及び金属箔からなる群から選択される部材からなることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載の二次電池。

【請求項28】前記正極の活物質層を構成する材料は、鱗片状(フレーク状)、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状の形状を有する、ニッケル粉末、銅粉末、及び炭素粉末からなる群から選択される少なくとも一種の粉末を導電助材として含有することを特徴とする請求項27に記載の二次電池。

【請求項29】前記アルカリ電解液は、少なくとも水酸化カリウムを含む水溶液であることを特徴とする請求項1乃至28のいずれかに記載の二次電池。

【請求項30】前記水酸化カリウムを含む水溶液の該水酸化カリウムの濃度は、 $8 \sim 12 \text{ mol/l}$ の範囲であることを特徴とする請求項29に記載の二次電池。

【請求項31】前記水酸化カリウムを含む水溶液は、該水酸化カリウムに加えて、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムの中の少なくとも一方を更に含むことを特徴とする請求項29に記載の二次電池。

【請求項32】少なくとも正極、負極、セパレータ、及びアルカリ電解液からなる電解質を有し、前記正極が活物質層と集電体とを有する二次電池の製造方法であつて、該製造方法は、前記正極の前記活物質層を、少なくとも $CuK\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $1.2^\circ$ 以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出

現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.5^\circ$ 以上である、非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、金属コバルト又は/及びコバルト化合物からなる導電剤と、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属の化合物、及び周期表の3A族に属する金属の化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物からなる添加剤を用いて形成する工程を有することを特徴とする二次電池の製造方法。

10 【請求項33】水酸化ニッケル粉末を機械的に粉碎処理することにより、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項34】前記粉碎処理を、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルからなる群から選択されるいずれかの粉碎装置を用いて行う請求項33に記載の二次電池の製造方法。

【請求項35】ニッケル化合物を含む溶液中にキレート形成剤又は臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を添加し、20 アルカリと反応させることにより、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項36】前記ニッケル化合物として、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルカルボキシレート、及びニッケルアルコキシドからなる群から選択される少なくとも一種を用いる請求項35に記載の二次電池の製造方法。

【請求項37】前記キレート形成剤として、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、又はアセチルアセトンを用いる請求項35に記載の二次電池の製造方法。

【請求項38】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を前記導電剤又は/及び前記添加剤で被覆するか、或いは前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と前記導電剤又は/及び前記添加剤を複合化する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項39】水酸化ニッケル粉末と前記導電剤又は/及び前記添加剤を機械的に混合することにより、前記導電剤又は/及び前記添加剤を被覆するか又は複合化した前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項40】前記機械的混合を、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルからなる群から選択されるいずれかの粉碎装置を用いて行う請求項39に記載の二次電池の製造方法。

【請求項41】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を、少なくともコバルト塩を含む処理溶液中に分散させ、これにカリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択され

る少なくとも一種の化合物を反応させることによって、該水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部をコバルト化合物で被覆する工程を更に有する請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 2】前記コバルト化合物で被覆して得た水酸化ニッケルの粒子粉末を、カリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理する工程を更に有する請求項 4 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 3】前記コバルト塩として、硫酸コバルト、硝酸コバルト、又は塩化コバルトを用いる請求項 4 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 4】前記コバルト塩を含む処理溶液が、該コバルト塩に加えて、アルカリ土類金属元素、希土類金属元素、周期表の 4 B 族乃至 7 B 族に属する遷移金属元素、及び周期表の 3 A 族に属する金属元素からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素の塩を含有する請求項 4 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 5】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子に、少なくとも前記水酸化ニッケルが分解する温度よりも低い温度で分解するコバルト塩を混合した後、前記コバルト塩が分解する温度まで加熱することによって、該水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部をコバルト化合物で被覆する工程を更に有する請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 6】前記コバルト化合物で被覆して得た水酸化ニッケルの粒子粉末を、カリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理する工程を更に有する請求項 4 5 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 7】前記コバルト塩が、硝酸コバルトである請求項 4 5 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 8】前記正極の活性質層を形成する工程において、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤に加えて、 $CuK\alpha$  を線源とする X 線回折における回折角  $2\theta = 19^\circ$  付近に出現する

(001) 面の回折ピークの半価幅が  $0.8^\circ$  以下であり、且つ  $2\theta = 38^\circ$  付近に出現する (101) 面の回折ピークの半価幅が  $1.1^\circ$  以下である、結晶質水酸化ニッケルの粒子を使用する請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 4 9】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、粒子形状が実質的に球状で、平均粒子径が前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し 5 倍以上である請求項 4 8 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 0】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を導電剤又は／及び添加剤で被覆する工程を更に有する請求項 4 8 に記載の二次電池の製造方

法。

【請求項 5 1】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の混合量を、前記正極の活性質層の構成材料の全量に対し重量比で 10 ~ 70 % の範囲とする請求項 4 8 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 2】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛、マグネシウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含有する請求項 4 8 に記載の二次電池の製造方法。

10 【請求項 5 3】前記導電剤としてコバルト化合物を使用し、該コバルト化合物は、一酸化コバルト、水酸化コバルト、及び結晶中にアルカリ金属を含有したコバルト酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 4】前記添加剤としてアルカリ土類金属化合物を使用し、該アルカリ土類金属化合物は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

20 【請求項 5 5】前記添加剤として希土類化合物を使用し、該希土類化合物は、イットリウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 6】前記添加剤として周期表の 4 B 族乃至 7 B 族に属する遷移金属化合物を使用し、該遷移金属化合物は、チタン、バナジウム、クロム、及びマンガンからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

30 【請求項 5 7】前記添加剤として周期表の 3 A 族に属する金属化合物を使用し、該金属化合物は、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

40 【請求項 5 8】前記添加剤として、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、及びアルミニウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を使用する請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 9】前記正極の活性質層を形成する工程は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子 又は該非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子及び前記結晶質水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤を混合し、得られる混合物を接着剤を含む溶液と混練してペーストを作製し、該ペーストを前記集電体としてのニッケル又はニッケルメッキした金属からなる発泡状金属多孔

体又は金属繊維で構成された不織布に充填することにより行なう請求項32又は48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項60】前記正極の活物質層を形成する工程は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子又は該非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子及び前記結晶質水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤を混合し、得られる混合物を結着剤を含む溶液と混練してペーストを作製し、該ペーストを前記集電体としてのニッケル又はニッケルメッキした金属からなるパンチングメタル、エキスパンドメタル、又は金属箔の表面上に結着させることにより行なう請求項32又は48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項61】前記ペーストに、導電助材として、鱗片状(フレーク状)、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状の形状を有する、ニッケル粉末、銅粉末、及び炭素粉末の中から選択される少なくとも一種の粉末を混合する請求項60に記載の二次電池の製造方法。

【請求項62】前記結着剤として、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、又はポリビニルアルコールを用いる請求項59又は60に記載の二次電池の製造方法。

【請求項63】アルカリ電解液として、少なくとも水酸化カリウムを含み、該水酸化カリウムの濃度が8~12mol/lの範囲である水溶液を用いる請求項32乃至62に記載の二次電池の製造方法。

【請求項64】前記水酸化カリウムを含む水溶液は、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムの中の少なくとも一方を更に含有する請求項63に記載の二次電池の製造方法。

【請求項65】前記正極、負極、セパレータ及びアルカリ電解液を用いて二次電池を形成した後、前記正極の容量に対して200%以上の過充電を行い、次いでこれを完全放電するサイクルを、少なくとも一回以上行うことの特徴とする二次電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水酸化ニッケルを主構成材料とする正極を用いた二次電池、及びその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、活物質利用率が高く、エネルギー密度が高く、且つ耐過充電性に優れ、長寿命な正極を備えた二次電池、及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】最近、大気中に含まれるCO<sub>2</sub>ガス量が増加しつつあるため、温室効果による地球の温暖化が懸念されている。このような状況下、火力発電所では、化石燃料を燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換することによりCO<sub>2</sub>ガスを多量に排出するため、新たな火力発電所の建設は難しくなってきてい

る。こうしたことから、増大する電力需要に対応するため、電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、いわゆるロードレベリングが提案されている。これとは別に、化石燃料で走る現行の自動車は、CO<sub>2</sub>ガスの他、NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>などの大気汚染物質の発生源としても問題視されている。これに対し、二次電池に蓄えられた電気でモーターを駆動させて走る電気自動車は、これらの物質を排出しないという特徴を有しており、早期の実用化が期待されている。当該二次電池については、高エネルギー密度で、且つ長寿命、低コストであることが要求される。さらに、ブック型パソコンコンピューター、ワードプロセッサー、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0003】このような要求に対応する二次電池として、水酸化ニッケルを正極、水素吸蔵合金を負極に用いるニッケル-水素化物電池や、水酸化ニッケルを正極、

20 亜鉛を負極に用いるニッケル-亜鉛電池についての研究開発が盛んに行われ、実用に付されてもいる。これらの電池の正極には従来焼結式電極が用いられていたが、電池の高容量化を図るために、結着剤を含む溶液とともに混練した活物質粉末を、高空孔率の金属多孔体基板に充填してなるペースト式電極を用いることが提案されている。ところで、正極活物質である水酸化ニッケルは導電性が低く、これだけを充填した電極では十分な活物質利用率を得ることができない。このため、正極形成時に金属コバルトや一酸化コバルトなどのコバルト化合物を添加することによって、活物質利用率の向上が図られている。これらのコバルト化合物は、アルカリ電解液中に一旦溶解した後、初充電時に酸化され、高導電性のオキシ水酸化コバルトとして水酸化ニッケルの表面に析出することにより、導電網を形成すると考えられている。ところが、前記金属コバルトや一酸化コバルトなどのコバルト化合物を粉末状態で添加する方法では、ペースト中への均一な分散が困難であるため、形成される導電網は必ずしも完全なものではない。

【0004】こうしたことから、より均一な導電網を形成するため、水酸化ニッケルの粒子表面を予め水酸化コバルトで被覆する方法が提案されている。ところが、水酸化コバルトはアルカリ電解液中への溶解性が劣るため、オキシ水酸化コバルトへの変換効率が低く、活物質利用率は必ずしも十分ではない。また、水酸化ニッケルは酸素過電圧が小さく、とりわけ高温下で充電を行った場合には、副反応として酸素ガス発生が起こるため、充電効率が低下するという欠点がある。そのため、水酸化ニッケルの結晶中にコバルトを固溶状態で添加する方法や、正極形成時に水酸化カルシウムや酸化イットリウム50などの酸素発生電位を上昇させることのできる物質を添

加する方法が提案されている。ところが前者の方法は、水酸化ニッケルの酸化電位が低下して充電効率が向上すると云う利点があるものの、放電電圧もまた低下するという問題がある。また後者の方法は、水酸化カルシウムおよび酸化イットリウムはいずれも導電性が劣るため、高温下での充電効率は改善されるものの、室温下での活物質利用率は、むしろ低下する傾向があると云う問題がある。

**【0005】**さらに、水酸化ニッケルを正極の活物質（又は、活物質層）に用いた二次電池の場合、充放電サイクルの繰り返しの際の前記正極の活物質層の体積変化（即ち、膨張収縮）が大きく、その体積変化の際セパレータ中の電解液は正極の活物質層に吸収されてしまうため、比較的早期に電池寿命に至るという問題を有している。その理由として以下のことが考えられる。即ち、水酸化ニッケルは結晶質のものであって六方晶系の層状構造を有する。正極の活物質に用いる前記水酸化ニッケルとしては、通常、 $\beta$ 型水酸化ニッケルが使用される。この場合、正極の活物質たる $\beta$ 型水酸化ニッケルの層間距離は略0.46ナノメートルである。また、該正極の活物質を充電に付した際の生成物である $\beta$ 型オキシ水酸化ニッケルの層間距離は、略0.48ナノメートルである。ところが該充電時には、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルが副生し、副生物たる該 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルは、層間に電解液中のアルカリ金属イオンや水分子が取り込まれた構造を有し、層間距離は略0.69ナノメートルとなる。ところで、副生物たる当該 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルは、特に過充電によって生成しやすくなることが知られている。即ち、このような条件では充放電サイクルの繰り返しの際、該正極の活物質はその体積変化（即ち、膨張収縮）が大きいため、充放電サイクルの繰り返しによって該正極の活物質の粒子の内部細孔が徐々に増加し、やがて該粒子は崩壊してしまうことがある。この問題の生起を防止する対策として、水酸化ニッケル（ $\beta$ 型水酸化ニッケル）の結晶中にカドミウム、亜鉛等を固溶状態で添加する方法が知られている。

**【0006】**水酸化ニッケル（ $\beta$ 型水酸化ニッケル）の調製に当たっては、ニッケル塩を溶解した水溶液を攪拌しながら水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を滴下し、水酸化物として析出させる反応晶析法が一般に採用される。このとき、前記ニッケル塩を溶解した水溶液中にカドミウム、亜鉛等の塩を所定量導入することにより、カドミウム或いは亜鉛が結晶中に固溶された水酸化ニッケル粉末を得ることができる。当該水酸化ニッケル粉末を上記正極の活物質に使用すれば、通常の充放電領域においては $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制することができる。ところが、この場合、過充電領域における $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果は必ずしも十分とは言えない。また、高い $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果を得るべく上述したカドミウム、亜

鉛等の添加量を増加させて得られる水酸化ニッケル粉末を上記正極の活物質に使用した場合、該正極の活物質中の水酸化ニッケルの相対量が低下してしまい、正極の高容量化が困難であると云う問題がある。

**【0007】**こうしたことから、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制するための他の方法として、水酸化ニッケルの結晶性を低下させる方法が提案されている。例えば、特開平10-172563号公報には、上述した反応晶析法による水酸化ニッケルの調製過程において、

- 10 反応溶液のpHや温度、攪拌速度等をコントロールすることにより、生成する水酸化ニッケル粒子の結晶性を低下させる方法が開示されている。また、特開平10-50307号公報には、水酸化ニッケルの粒子表面に圧縮力と摩擦力からなる機械的エネルギーを加えることによってその結晶性を低下させる方法が開示されている。ところが、これらの方法によって得られる水酸化ニッケル粒子の結晶性は、CuのK $\alpha$ を線源とするX線回折における(101)面の回折ピークの半価幅で、前者が0.9°程度、後者が1.0°程度である。即ち、これらのいずれの方法を用いても、過充電時における $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制するのに十分なレベルにまで結晶性を低下させることはできず、上述した水酸化ニッケルの結晶中にカドミウム、亜鉛等を固溶状態で添加する方法に代わるほどの効果は得られない。

**【0008】**また、上述した $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルを積極的に利用することにより、活物質自体の高容量化を図る試みが為されている。上記 $\beta$ 型水酸化ニッケル及び $\beta$ 型オキシ水酸化ニッケルのニッケル価数は、各々2.1価、3.1価である。そして、通常、該 $\beta$ 型水酸化ニッケル—該 $\beta$ 型オキシ水酸化ニッケル間での充放電反応は、前記3.1(価)から前記2.1(価)を差し引いた1.0電子反応となる。一方、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルのニッケル価数は、略3.5価である。この点に鑑みて、前記 $\beta$ 型水酸化ニッケルと該 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルとの間での充放電反応を考えると、該充放電反応は、前記3.5(価)から前記2.1(価)を差し引いた1.4電子反応となる。即ち、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルを効率良く生成させることができれば、活物質利用率は140%まで向上する可能性を有している。

- 40 **【0009】** $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルを利用するための具体的な方法として、例えば特開平10-172561号公報には、層間距離がより $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルに近い、 $\alpha$ 型水酸化ニッケルを二次電池の正極の活物質（活物質層）に用いる方法が記載されている。ところが $\alpha$ 型水酸化ニッケルは、充電により容易に $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルに酸化されるので重量当りの容量は増加するが、材料自体の密度が低いため、前記正極の活物質層を高密度に形成することができないという欠点がある。また、特開平10-289714号公報には、水酸化ニッケルの結晶中に、マンガン、アルミニウム、クロ

ム等を固溶状態で添加することにより得られる水酸化ニッケル粒子を二次電池の正極の活物質（活物質層）に用いる方法が記載されている。この二次電池においては、充放電サイクルの初期の段階では、正極の活物質の利用率の向上は図れるものの、該活物質（活物質層）の体積変化（即ち、膨張収縮）を本質的に改善することは困難である。よって、充放電サイクル寿命の点で不十分である。

## 【 0 0 1 0 】

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、水酸化ニッケルを正極に使用した従来の二次電池における上述した問題点を解決し、特定の水酸化ニッケル粒子からなる材料を活物質の構成材料として用いて形成され、活物質利用率が高く、エネルギー密度が高く、耐過充電性に優れ、且つ長寿命である正極を備えた二次電池、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 1 】

**【課題を解決するための手段】** 上記目的を達成する、本発明は、概略以下に述べる三つの態様を包含する二次電池及び概略以下に述べる三つの態様を包含する二次電池の製造方法を提供する。本発明により提供される二次電池の第一の態様は、少なくとも正極、負極、セパレータ及びアルカリ電解液からなる電解質を有する二次電池において、前記正極は、電極反応に携わる活物質層と集電体とからなり、該活物質層は、CuのK $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する

(001)面の回折ピークの半価幅が $1.2^\circ$ 以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.5^\circ$ 以上である、非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を含有する材料で構成されていることを特徴とする。前記非晶質相を有する水酸化ニッケルは、X線回折の結果から算出される(001)面及び(101)面に対して垂直方向の結晶子の大きさが、いずれも8ナノメートル以下であることを特徴とする。また、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、表面に凹凸のある不定形状であり、平均粒子径が $0.2 \sim 2 \mu m$ の範囲内であることを特徴とする。前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛又は/及びカドミウムを少量成分として含有してもよく、その量は、水酸化物に換算した値でいずれも $0.2$ 重量%未満である。

【 0 0 1 2 】 本発明により提供される二次電池の第二の態様は、前記正極の活物質層は、前記水酸化ニッケルに加えて、金属コバルト又は/及びコバルト化合物からなる導電剤と、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物、及び周期表の3A族に属する金属化合物の中から選択される少なくとも一種の金属化合物からなる添加剤とを含有する。この場合、前記導電剤又は/及び前記添加剤は、前記水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を被

10

20

30

40

50

覆するか、或いは前記水酸化ニッケルと複合化した状態で含有されていることができる。前記導電剤の添加量は、前記活物質層の構成材料の全量に対し重量比で5～20%の範囲内であることが好ましい。前記コバルト化合物としては、一酸化コバルト、水酸化コバルト、及び結晶中にアルカリ金属を含有したコバルト酸化物の中から選択される少なくとも一種のコバルト化合物であることができる。前記アルカリ金属は、カリウム、ナトリウム、及びリチウムを含む。

【 0 0 1 3 】 前記添加剤の添加量は、前記活物質層の構成材料の全量に対し重量比で1～5%の範囲内であることが好ましい。前記アルカリ土類金属化合物の好ましい具体例としては、カルシウムの酸化物及び水酸化物、マグネシウムの酸化物及び水酸化物、ストロンチウムの酸化物及び水酸化物、及びバリウムの酸化物及び水酸化物が挙げられる。前記希土類化合物の好ましい具体例としては、イットリウムの酸化物及び水酸化物、ホルミウムの酸化物及び水酸化物、エルビウムの酸化物及び水酸化物、ツリウムの酸化物及び水酸化物、イッテルビウムの酸化物及び水酸化物、及びルテチウムの酸化物及び水酸化物が挙げられる。前記周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物の好ましい具体例としては、チタンの酸化物及び水酸化物、バナジウムの酸化物及び水酸化物、クロムの酸化物及び水酸化物、及びマンガンの酸化物及び水酸化物が挙げられる。前記周期表の3A族に属する金属化合物の好ましい具体例としては、アルミニウムの酸化物及び水酸化物、ガリウムの酸化物及び水酸化物、及びインジウムの酸化物及び水酸化物が挙げられる。これらの中、イットリウムの酸化物及び水酸化物、イッテルビウムの酸化物及び水酸化物、カルシウムの酸化物及び水酸化物、及びアルミニウムの酸化物及び水酸化物が特に好適である。

【 0 0 1 4 】 本発明により提供される二次電池の第三の態様は、前記正極の活物質層の主構成材料が、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $0.8^\circ$ 以下であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.1^\circ$ 以下である結晶質水酸化ニッケルの粒子とからなることにある。前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の形状は、実質的に球状であり、平均粒子径が $5 \sim 30 \mu m$ の範囲内で、少なくとも前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し、5倍以上であることが好ましい。また、前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の含有量は、前記正極の活物質層の構成材料の全量に対し重量比で10～70%の範囲内であることが好ましい。また、前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、その結晶中に亜鉛、マグネシウム、及びバリウムの中から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含んでいることが好ましい。

【0015】また、本発明により提供される二次電池の製造方法は、概略以下に述べる三つの態様を包含する。即ち、本発明の二次電池の製造方法の第一の態様は、少なくとも正極、負極、セパレータ、及びアルカリ電解液からなる電解質を有し、前記正極が活物質層と集電体とを有する二次電池の製造方法であって、該製造方法は、前記正極の前記活物質層を、少なくともCu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $1.2^\circ$ 以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.5^\circ$ 以上である、非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、金属コバルト又は/及びコバルト化合物からなる導電剤と、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属の化合物、及び周期表の3A族に属する金属の化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物からなる添加剤とを用いて形成する工程を有することを特徴とする二次電池の製造方法。

【0016】本発明において使用する非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子は、所定の水酸化ニッケル粉末を機械的に粉碎処理することによって調製することができる。該粉碎処理は、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルの中から選択される粉碎装置のいずれかを用いて行うことが好ましい。この他、本発明において使用する非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末は、ニッケル化合物を含む溶液中にキレート形成剤または臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を添加し、アルカリと反応させることによって調製することができる。前記ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルカルボキシレート、及びニッケルアルコキシドの中から選択されるいずれかの化合物を用いることが好ましい。また前記キレート形成剤としては、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、又はアセチルアセトンを用いることが好ましい。

【0017】本発明の二次電池の製造方法の第二の態様は、上記第一の態様において使用する前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末の粒子について、その表面の一部または全部を前記導電剤又は/及び前記添加剤で被覆するか、或いは該非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末の粒子と前記導電剤又は/及び前記添加剤を複合化することにある。前記導電剤又は/及び前記添加剤を被覆或いは複合化した非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子粉末物質は、所定の水酸化ニッケル粉末と前記導電剤又は/及び前記添加剤を機械的に混合することによって調製することができる。この場合の前記機械的混合は、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルの中から選択される粉碎装置のいずれかを用いて行うことが好ましい。

【0018】前記導電剤による上述の被覆は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子を、少なくともコバル

ト塩を含む処理溶液中に分散させ、これにカリウムの水酸化物、ナトリウムの水酸化物、及びリチウムの水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を反応させることによって行うことができる。ここで得られるものを更に前記水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理することにより、高導電性の被覆層を該水酸化ニッケル粒子上に形成することができる。前記コバルト塩の好ましい具体例としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、及び塩化コバトが挙げられる。また、前記処理溶液中に、アルカリ土類金属、希土類、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属、及び周期表の3A族に属する金属の中から選択される少なくとも一種の元素の塩を加えることができる。また、前記導電剤による上述の被覆は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子に、少なくとも水酸化ニッケルが分解する温度よりも低い温度で分解するコバルト塩を混合した後、該コバルト塩が分解する温度まで加熱することによって行うことができ、更にカリウムの水酸化物、ナトリウムの水酸化物、及びリチウムの水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理することにより、高導電性の被覆層を前記水酸化ニッケル粒子上に形成することができる。この際の前記コバルト塩としては、硝酸コバルトが好適である。

【0019】本発明の二次電池の製造方法の第三の態様は、上記第一の態様において、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子、前記導電剤、及び前記添加剤に加えて、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $0.8^\circ$ 以下であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.1^\circ$ 以下である結晶質水酸化ニッケルの粒子を使用することである。前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、粒子形状が実質的に球状で、平均粒子径が少なくとも前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し5倍以上であるものを用いることが好ましい。また前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を前記導電剤および/または前記添加剤で被覆することが好ましい。前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の混合量(添加量)は、前記正極の活物質層の構成材量の全量に対し重量比で10~70%の範囲となるようにするのが好ましい。前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、その結晶中に、亜鉛、マグネシウム、及びバリウムの中から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含有することが好ましい。

【0020】本発明における前記正極の形成は、具体的には、例えば、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子又は非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子及び前記結晶質水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤、及び前記添加剤を混合し、得られる混合物を接着剤を含む溶液と混練

してペーストを得、該ペーストを集電体としてのニッケルあるいはニッケルメッキした金属からなる発泡状金属多孔体または金属繊維で構成された不織布に充填することにより行なうことができる。また、該正極の形成は、該ペーストを集電体としてのニッケルあるいはニッケルメッキした金属からなるパンチングメタル、エキスパンドメタル、或いは金属箔の表面に結着させることにより行なうことができる。後者の場合、必要に応じて前記ペーストに、導電助材として、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、スパイク状などの形状を有するニッケル粉末、銅粉末、炭素粉末の中から選択される少なくとも一種を混合することができる。前記結着剤の好ましい具体例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコールを挙げることができる。

**【0021】**本発明において使用するアルカリ電解液としては、好ましくは少なくとも水酸化カリウムを含む水溶液を用いる。前記水酸化カリウムの濃度は、8～12mol/1の範囲であることが好ましい。前記アルカリ電解液としての該水酸化カリウム水溶液は、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムの中の少なくとも一方を含有してもよい。

**【0022】**本発明の本発明の二次電池の製造方法においては、前記正極、負極、セパレータ及びアルカリ電解液を用いて二次電池を作製した後、該正極の容量に対して200%以上の過充電を行い、次いでこれを完全放電するサイクルを、少なくとも一回以上行う。この操作により、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制しながら、より深い充放電が行われるため、水酸化ニッケルが効果的に活性化され、以降のサイクルでの活物質利用率が向上する。

### 【0023】

**【発明の実施の形態】**以下、本発明の好ましい形態を、図1、図2を参照して説明する。図1は、本発明の二次電池に用いる正極の一例を模式的に示す略断面図である。図1において、正極100は、上述した非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子101（“非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子”を以下“非晶質水酸化ニッケル粒子”と略称する）が集電体102の空孔部に充填された構造を有している。非晶質水酸化ニッケル粒子101は、表面に凹凸を有する不定形状で、上述した導電剤と添加剤が複合化されていることが好ましい。例えば、図1中の要部拡大図（A）に示すように、非晶質水酸化ニッケル粒子103に、導電剤104と添加剤105が部分的に複合化されているものや、要部拡大図（B）に示す非晶質水酸化ニッケル粒子106のように、導電剤と添加剤が全体的に複合化されているものが好適である。また、要部拡大図（C）に示すように、非晶質水酸化ニッケル粒子103の表面が導電剤又は／及び添加剤からなる被覆層107で被覆されていてもよい。或いは、要

部拡大図（D）に示すように、非晶質水酸化ニッケル粒子103単体からなるものであってもよい。この他、要部拡大図（E）に示すように、結晶質水酸化ニッケル108の粒子の一部が非晶質化されたものであってもよい。要部拡大図（D）及び（E）に示す場合においては、不図示の導電剤と添加剤を別途添加する。図1に示す態様における前記導電剤としては、金属コバルト、或いは一酸化コバルト、水酸化コバルト等のコバルト化合物が好適に用いられる。また、前記添加剤としては、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物、或いは周期表の3A族に属する金属化合物が好適に用いられる。前記導電剤はアルカリ電解液に一旦溶解し、初充電によって特に非晶質水酸化ニッケル粒子の表面に導電網を形成する。

**【0024】**図2は、本発明の二次電池に用いる正極の他の一例を模式的に示す概略断面図である。図2に示す正極200は、集電体204の両面に活物質層205を形成した形態のものである。夫々の活物質層205は、非晶質水酸化ニッケル粒子201（即ち、非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子）と、結晶質水酸化ニッケルの粒子202と、導電助材203とからなる活物質層用の混合物を集電体204の両表面に結着剤を介して結着させることにより形成される。非晶質水酸化ニッケル粒子201には、図1に示した各種形態のものを用いることができる。また、結晶質水酸化ニッケル粒子202は、前記非晶質水酸化ニッケル粒子201よりも平均粒子径が大きく、球状もしくはこれに類似する形状であることが好ましく、そして、その表面は導電剤によって被覆されていることが好ましい。なお、図2に示す態様では、活物質層205は、集電体204の両面に形成されているが、電池の種類によっては集電体204の片面のみに形成してもよい。

**【0025】**本発明の第一の特徴は、非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子を正極の主構成材料として用いることにより、これによって、過充電時における $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を効果的に抑制することができる。活物質利用率の向上及び正極の長寿命化が可能になる。また、従来技術において必須とされていた水酸化ニッケルの結晶中へのカドミウム、亜鉛等の添加を省くことができ、正極の活物質層の更なる高エネルギー密度化が実現できる。また、本発明の第二の特徴は、正極の他の構成材料である導電剤や添加剤を、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子と複合化することにある。当該複合化に際して機械的混合方法を採用すれば、所定の水酸化ニッケルの非晶質化と導電性の付与を同時にを行うことができ、その際、該水酸化ニッケルの非晶質化がより容易に行われる。そしてまた、処理工程が簡便であることから、正極の製造コストの低減が可能である。更に、このようにして製造される正極は、活物質利用率が高く、またサイクル寿命の長いものである。本発明の第

三の特徴は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子と結晶質水酸化ニッケル粒子を併用することにあり、これによって、正極の活物質層の密度を向上させることができ、そのエネルギー密度をさらに向上させることができになる。

**【0026】**[非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末(粒子)の調製]本発明において、水酸化ニッケルの非晶質化の程度は、例えばCuのK $\alpha$ を線源とする広角X線回折における回折ピークの半価幅で判定することができる。ここ云う“半価幅”とは、ピーク強度の半分の高さにおける広がり(幅)を示す値であり、半価幅の値が大きい程、結晶の格子面間隔の均一性が低く、結晶性が低いことを意味している。また、前記非晶質化の程度は、粒子の結晶子の大きさによっても判定することができる。ここに云う“結晶子”とは、結晶の原子配列の秩序が維持された単結晶とみなせる一次粒子を示し、結晶子が小さい程、結晶性が低いことを意味している。結晶子の大きさは、上記広角X線回折によって得られたピークの回折角と半価幅の値から、以下に示すScherrerの式に従って求めることができる。

$$D_{hkl} = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta$$

D<sub>hkl</sub> : (h k l) 面に垂直方向の結晶子の大きさ (nm)

$\lambda$  : X線の波長 (Cu K $\alpha$ 線の波長 = 0.1540 nm)

$\beta$  : 回折ピークの半価幅 (rad)

$\theta$  : 回折角 (°)

その他、前記非晶質化の程度は、電子線回折によるハローパターンの発現、透過電子顕微鏡(TEM)観察における格子縞の消失、示差走査熱量計(DSC)測定における結晶化に起因する発熱ピークの有無等を尺度として判定することもできる。

**【0027】**水酸化ニッケルの場合について、さらに詳しく説明する。水酸化ニッケルの結晶は六方晶系の層状構造を有しており、上述した格子面の(001)面は層に対して垂直方向の面を、(101)面は層を斜め方向に横切る面を表している。これらの面に対応する回折ピークの半価幅が大きいということは、その層状構造に乱れが生じており、層間秩序を維持している範囲が狭くなっていることを意味する。すなわち、規則的な層状構造は短距離的には保たれているが、長距離的には維持されないことになる(短距離秩序性)。

**【0028】**したがって、本発明において用いる非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、結晶の層状構造が不規則であるために電解液との固液界面におけるプロトン移動の自由度が向上するものと推定され、これによって充電効率が向上し、過充電時における $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成が抑制されるので、より深い充電が可能になるものと考えられる。また、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルが生成したとしても、不可逆成分として電極中に

残留することなく、放電によって容易に $\beta$ 型水酸化ニッケルに還元されるものと考えられる。しかも、生成した $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルによる結晶構造変化の影響が及ぶのは短距離の範囲でしかないため、これに伴う電極の膨張が緩和される。さらに、本発明の水酸化ニッケルは、結晶中へのカドミウムや亜鉛などの添加を必要としないため、単位重量当たりの容量の大きい正極を得ることができる。すなわち、本発明によれば、上述した非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を主構成材料とする正極を用いることにより、活物質利用率が高く、エネルギー密度が高く、且つ耐過充電性に優れ、長寿命なアルカリ二次電池の作製が可能になる。

**【0029】**上記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の調製方法の一例としては、所定の水酸化ニッケル粉末を、遊星ボールミル、転動ボールミル、振動ボールミルなどの粉碎装置を用いて機械的に粉碎する方法が挙げられる。原料となる水酸化ニッケルは特に限定されるものではなく、例えば通常の反応晶析法により作製した結晶質の水酸化ニッケル粉末などを用いることができる。

10 上記粉碎方法の中では、自転と公転の組み合わせによって試料に強い遠心力を作用させることができるので好適である。また、粉碎条件によっては粉碎容器が蓄熱し、試料が化学変化を起こす場合がある。例えば水酸化ニッケルの場合、処理を過剰に行なうと、脱水反応により電極活性の乏しい酸化ニッケルが生成する。そのため、試料の種類によっては、遊星ボールミルによる方法と他の粉碎装置による方法を組み合わせるなど、適度に緩やかな条件で行なうことがより好ましい。

**【0030】**図3は、遊星ボールミルを用いて粉碎処理した非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末(粒子)のX線回折チャートの一例を、非晶質化前(処理前)のX線回折チャートと比較して示したものである。粉碎処理によってピーク幅の広がりが増大し、ブロードな回折图形を示すことがわかる。本発明の非晶質化処理によって水酸化ニッケル粉末は微粉碎され、表面に凹凸のある不定形状の非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末(粒子)が得られる。該粉末の平均粒子径は、粉碎装置の種類や処理条件(試料に付加されるエネルギー強度)によって変化するが、通常の反応晶析法等によって作製した平均粒子径が5~30 μm程度の水酸化ニッケル粉末を原料に用いた場合、非晶質化に必要な機械的エネルギーを付加すると、平均粒子径は2 μm以下に低下する。換言すれば、平均粒子径が2 μmを越えるような緩やかな条件で処理した粉末の結晶性は、処理前のものと何ら変化がない。一方、付加する機械的エネルギーの強度を増大させると平均粒子径はさらに低下するが、平均粒子径が0.2 μm未満に微細化されると、粒子間の電子伝導性が低下するため活物質利用率が低下する。また、このような

粉末を後述する三次元網目構造を持った発泡状金属多孔体からなる集電体に充填して電極とした場合、該粉末は集電体から脱落しやすくなる。したがって、本発明の非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末（粒子）の平均粒子径は、0.2～2 μm の範囲内であることが好ましい。

【0031】ここで、前記平均粒子径について説明する。前記平均粒子径は、例えばレーザー散乱法による粒度分布測定によって求めることができる。その表し方には粒子の全個数から求める算術平均径の他、頻度分布値が最大（即ち、粒度分布グラフの頂点）となる粒子径として定義されるモード径、累積曲線の50%値（中央累積値）に相当する粒子径として定義されるメジアン径などがある。本発明における非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子の粒度分布グラフは、二次凝集によって高粒子径側に広がった分布曲線を描くことが多い。したがって、本発明では平均粒子径として上記モード径の値を用いて表している。尚、前記平均粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）によって観察される像から直接的に求めることもできる。

【0032】本発明における非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子の調製は、上記粉碎装置を用いる方法の他、粉碎ボールに代えて粉碎リングに自転・公転運動を付与する微粉碎装置や、粉碎容器内に配された粉碎ローラやステータの回転運動を利用した微粉碎装置を用いて行うこともできる。この他、本発明における非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子は、化学反応を利用する化学的合成方法により調製できる。こうした化学的合成方法として、ニッケル化合物を含む溶液中にキレート形成剤を添加してゾル粒子を形成し、さらに反応を進ませてゲル化させる、いわゆるゾルーゲル法を用いる方法が挙げられる。生成したゲルは、必要に応じてアルカリと反応させ、水酸化物とすることができる。上記ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルカルボキシレート、ニッケルアルコキシドなどが好適に用いられる。また、上記キレート形成剤としては、酒石酸、クエン酸、マレイイン酸、アセチルアセトンなどが好適に用いられる。更に、ニッケル化合物を含む溶液中に臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を添加し、これをアルカリと反応させることによって層間に界面活性剤が介在した水酸化物を得る方法が挙げられる。該界面活性剤は、反応後に洗浄して取り除くことができる。この場合に用いるニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケルなどが好適に用いられる。また、前記界面活性剤としては、ノニオン系の界面活性剤が好ましい。

【0033】[水酸化ニッケル粒子への導電剤及び添加剤の複合化]本発明に用いる前記正極の構成材料には、上述した非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子（及び必要により使用する上述した結晶質水酸化ニッケル粒子）の他に導電剤が含まれる。該導電剤としては、金属コバ

ルトや一酸化コバルト、水酸化コバルトなどのコバルト化合物が好適に用いられる。また、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物、周期表の3A族に属する金属化合物などの添加剤を併用することができる。上記導電剤は、電池を構成した後、アルカリ電解液中に一旦溶解し、初充電時に酸化されて、高導電性のオキシ水酸化コバルトとして水酸化ニッケル（非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子）の表面に析出することにより、導電網を形成する。

【0034】また、上記添加剤は、いずれも充電時の酸素過電圧を増大させる作用を有している。水酸化ニッケル（非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子）の酸化反応の電位領域は酸素発生電位に近いため、充電末期においては副反応生成物である酸素ガス発生との競合が生じるが、上記添加剤を用いることによって酸素ガス発生を抑えることができ、充電効率を向上させることができる。γ型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果がより向上する。その結果、活物質利用率をさらに向上させることができる。特に、高温下で充電を行った場合には、その効果は極めて顕著となる。また、これらの添加剤は、電池を充電状態で保持したときに正極活物質と水との反応によって遊離する酸素の発生をも抑制するため、自己放電性能の改善にも有効である。

【0035】前記導電剤や添加剤は、上記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子（及び必要により使用する上記結晶質水酸化ニッケル粒子）と複合化させることができ。例えば、非晶質化前の水酸化ニッケル粉末に導電剤と添加剤を加え、機械的に混合する方法であれば、前記導電剤や添加剤が得られる非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子の表面を被覆するか、或いは該水酸化ニッケル粒子と複合化されるため、水酸化ニッケルの非晶質化と導電性の付与を同時にでき、製法が簡便となってコストの低減が可能になる。また、このような異種材料を混合することにより、水酸化ニッケルの非晶質化が極めて容易になるという効果もある。

【0036】導電剤として金属コバルトやコバルト化合物を用いた場合、混合条件によっては導電剤の一部がスピネル型構造の四酸化三コバルトに酸化されることがある。四酸化三コバルトは、アルカリ電解液に対する溶解性に乏しいため、初充電時、より高次な酸化物であるオキシ水酸化コバルトへの酸化反応が妨げられる。そのため、高導電性の導電網の形成が不完全になり、活物質利用率が低下する。上記添加剤を導電剤とともに水酸化ニッケル粉末に添加することにより、これらを機械的に混合した際の四酸化三コバルトの生成を抑制することができる。したがって、初充電時にオキシ水酸化コバルトの導電網を効率的に形成させることができ、活物質利用率をさらに向上させることができる。

【0037】また、化学的手法を用いて、上記非晶質相

を有する水酸化ニッケル粒子（及び必要により使用する上記結晶質水酸化ニッケル粒子）の表面を導電剤で被覆することもできる。具体的な方法としては、例えば、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子を、少なくともコバルト塩を含む処理溶液中に分散させ、これにカリウムの水酸化物、ナトリウムの水酸化物、及びリチウムの水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を反応させる方法が挙げられる。前記コバルト塩としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、或いは塩化コバルトを用いることが好ましい。このとき、前記処理溶液中に、アルカリ土類金属、希土類、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属、及び周期表の3A族に属する金属の中から選択される少なくとも一種の元素の塩を添加することができる。この方法によっても酸素過電圧を増大させる効果が得られ、充電効率を向上させることができるので、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果をさらに向上させることができる。

【0038】また、導電剤による被覆の具体的な別の方  
法としては、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子に、少なくとも該水酸化ニッケルが分解する温度よりも低い温度で分解するコバルト塩を混合した後、該コバルト塩が分解する温度まで加熱する方法が挙げられる。前記コバルト塩としては、硝酸コバルトが好適である。これらの方  
法によって得られた被覆層は、更にカリウムの水酸化物、ナトリウムの水酸化物、及びリチウムの水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理することで、該被覆層の結晶中にアルカリ金属を含有させることができ、導電性をより向上させることができる。

【0039】上述の効果を得ることができ、且つ上記活  
物質層中の水酸化ニッケルの相対量が低下しそぎないための前記導電剤の好ましい添加量の範囲は、該活物質層の構成材料の全量に対し、5～20重量%である。

【0040】上記添加剤としての上記アルカリ土類金属化合物としては、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムの中から選ばれる元素の酸化物及び水酸化物が挙げられる。上記希土類化合物としては、イットリウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムの中から選ばれる元素の酸化物及び水酸化物が挙げられる。上記周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物としては、チタン、バナジウム、クロム、及びマンガンの中から選ばれる元素の酸化物及び水酸化物が挙げられる。上記周期表の3A族に属する金属化合物としては、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムの中から選ばれる元素の酸化物及び水酸化物が挙げられる。これらの化合物の中、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、及びアルミニウムの中から選ばれる元素の酸化物及び水酸化物が特に好適である。これらの化合物はいずれも導電性が劣るため、多量の添加は却って活物質利用率の低下をきたす。

したがって、上述の効果を得ることができる好ましい添  
加量の範囲は、上記活物質層の構成材料の全量に対し、  
その総量で1～5重量%である。

【0041】[正極活物質の充填密度の向上]本発明に用  
いる正極の主構成材料は、上述の非晶質相を有する水酸  
化ニッケル粒子と、上述の結晶質水酸化ニッケル粒子との  
混合物であってもよい。該非晶質相を有する水酸化ニッ  
ケル粒子に、該結晶質水酸化ニッケル粒子を混合する  
ことによって上記正極の活物質の充填密度（上記活物質  
層の密度）が向上し、容量を増大させることができる。

これは、水酸化ニッケルの結晶性が高くなると、その比  
表面積が低下し、見かけ密度が増大するためである。よ  
り高密度な充填を行うため、見かけ密度は2g/cc以上  
であることが好ましく、これを達成するためのX線回折  
における回折ピークの半価幅は、(001)面が0.8°以下、  
(101)面が1.1°以下である。また、前記結晶質水酸化ニッ  
ケル粒子の形状は、球状もしくはこれに類似した形状である  
ことが好ましい。さらに、その平均粒子径は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子の平均粒子径に対して5倍以上であることが好ましく、10倍以上であることがより好ましい。尚、前述の  
発泡状金属多孔体からなる集電体の空隙部の大きさは100μm程度である。この点からは、該結晶質水酸化ニッケル  
粒子の平均粒子径は、30μm以下であることが好ましい。  
こうしたことから、該結晶質水酸化ニッケル粒子の好ま  
しい平均粒子径の範囲は、5～30μmである。

【0042】また、前記結晶質水酸化ニッケル粒子は、  
前記非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子に比べて活物  
質利用率が低いため、その混合比率が高くなると、充填  
密度が向上しても、容量増大への寄与は小さくなる。そ  
して、混合比率が70%を超えると、充填密度が低下する  
ばかりでなく、本発明の特徴である水酸化ニッケルの  
非晶質化による効果が著しく損なわれることになる。し  
たがって、前記結晶質水酸化ニッケル粒子の好ましい混  
合比率は、上記正極の活物質層の構成材料の全量に対  
し、重量比で10～70%である。さらに、前記結晶質  
水酸化ニッケル粒子には、その結晶中に亜鉛、マグネシ  
ウム、及びバリウムの中から選択される少なくとも一種  
の元素を固溶状態で含有してもよい。充放電サイクルの  
繰り返しによる上記正極の活物質層の体積変化（膨張收縮）  
は、該活物質層中の前記結晶質水酸化ニッケル粒子の  
含有割合が高くなる程大きくなる傾向を示すが、前記  
元素の添加によってこれを抑制することができる。

【0043】[正極の作製]本発明の二次電池に用いる正  
極の具体的な作製方法としては、代表的には、上述した  
非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子又は該非晶質相を  
有する水酸化ニッケル粒子及び上述した結晶質水酸化ニ  
ッケル粒子を主構成材料とする粉末物質を、必要に応じ  
てこれに上記導電剤および添加剤とを混合し、結着剤を

含む溶液とともに混練してペーストを得、該ペーストを多孔性の集電体(102)中に充填する方法、及び前記粉末物質を、必要に応じてこれに上記導電剤および添加剤を混合し、結着剤を介して直接集電体(204)に接着させる方法がある。集電体に付与する混合物には、必要に応じて導電助材を混合することができる。

【0044】集電体(102, 204)は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは発生する電流を効率よく集電する役目を担っている。したがって、該集電体は、電導度が高く、且つ電池反応に不活性な材料で構成するのが望ましい。こうした集電体としては、発泡ウレタンなどの三次元網目構造を持ったシート状の高分子樹脂表面をメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆した後、焼成によって樹脂成分を分解除去して得られる発泡状金属多孔体、炭素繊維のフェルトにメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆して得られる発泡状金属多孔体、ニッケルなどの金属繊維を不織布状にしたもののが使用できる。これらその他、ニッケルあるいはニッケルメッキした金属からなるパンチングメタルやエキスバンドメタル、金属箔などを使用できる。

【0045】上記導電助材の材質としては、ニッケル粉末、銅粉末、非晶質相を有するカーボンや黒鉛などの炭素材などを使用することができる。該導電助材の形状は、鱗片状(フレーク状)、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状、或いはこれらの組み合わせであることができる。上記結着剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビリニデンやテトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素系樹脂、メチルセルロースやカルボキシメチルセルロースなどのセルロース類が挙げられる。これらの中、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコールが特に好適である。

【0046】上述したようにして形成した正極は、後述する負極、セパレータおよびアルカリ電解液と共に組み合わせて電池を作製した後、該正極の容量に対して200%以上の過充電を行い、次いでこれを完全放電するサイクルを、少なくとも一回以上行うことが望ましい。この操作により、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制しながら、より深い充放電が行われるため、水酸化ニッケルが効果的に活性化され、以降のサイクルでの活物質利用率が向上する。

【0047】[負極]本発明の二次電池に用いる負極としては、水素吸蔵合金電極、亜鉛電極、及びカドミウム電極が挙げられる。水素吸蔵合金電極用の水素吸蔵合金材料としては、MmNi<sub>x</sub>系合金(Mm:ミッシュメタル)のNiの一部をMn、Al、及びCoで置換した合金、Zr-Ti-Ni-V-Cr-Co-Mnに代表される遷移金属系合金、マグネシウムニッケル合金、b

c c 型固溶体合金などが用いられる。また、亜鉛電極材料としては金属亜鉛が、またカドミウム電極材料としては金属カドミウムが用いられる。上記水素吸蔵合金材料の製造方法としては、高周波融解、アーク融解、ガスマスクライズ法、スパッタリング法、メカニカルアロイング法、溶融塩電解などの方法がある。水素吸蔵合金を負極材料に使用する場合の負極の具体的な作製方法としては、前記水素吸蔵合金粉末に導電助材を加えて集電体上に焼結させる方法、及び前記水素吸蔵合金粉末に導電助材及び結着剤を添加して集電体上に接着させる方法がある。

【0048】亜鉛を負極材料に使用する場合の負極の具体的な作製方法としては、例えば、金属亜鉛粉末と酸化亜鉛の混合粉末に結着剤を添加して作製したシートを、集電体シートの両面に張り合わせる方法がある。また、カドミウムを負極材料に使用する場合の負極の具体的な作製方法としては、例えば、ニッケル粉末を穿孔薄鋼板に塗布したものを焼結して得られる焼結基板を集電体とし、カドミウムイオンを含む溶液中に浸漬して該集電体の空孔にカドミウム塩を析出させ、アルカリ溶液を反応させた後、化成する方法がある。

【0049】負極用の集電体は、上記正極用の集電体の場合と同様で、電導度が高く、且つ電池反応に不活性な材料で構成するのが望ましい。こうした集電体としては、発泡ウレタンなどの三次元網目構造を持ったシート状の高分子樹脂表面をメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆した後、焼成によって樹脂成分を分解除去して得られる発泡状金属多孔体、炭素繊維のフェルトにメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆して得られる発泡状金属多孔体、ニッケルなどの金属繊維を不織布状にしたもののが用いられる。これらその他、ニッケルあるいはニッケルメッキした金属からなるパンチングメタルやエキスバンドメタル、金属箔などを用いることができる。また、上述のような焼結基板を用いてもよい。

【0050】上記導電助材の材質としては、ニッケル、銅、銀、インジウム、スズ、非晶質相を有するカーボンや黒鉛などの炭素材から選択される一種類以上の材料を使用することができる。該導電助材の形状は、鱗片状(フレーク状)、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状、或いはこれらの組み合わせであることができる。上記結着剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビリニデンやテトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素系樹脂、メチルセルロースやカルボキシメチルセルロースなどのセルロース類が挙げられる。

【0051】[電解質]電解質は、一般的には所定の電解質を水に溶解させた電解液として、多孔性のセパレータに保持させて使用する。電解液に使用する電解質として

25,

は、水酸化カリウム、水酸化リチウム、及び水酸化ナトリウムが挙げられる。特に、水溶液としたときのイオン伝導度の高い水酸化カリウムを主成分とし、高温下での充電効率を向上させることのできる水酸化リチウムや水酸化ナトリウムを一部添加したものが好適に用いられる。一般に水酸化ニッケルは、高濃度のアルカリ電解液中ではより深い充電を行うことができるが、一方で $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルが生成しやすくなることが知られている。そのため、通常用いられる電解液の濃度は、水酸化カリウムで6~7mo1/1程度である。本発明における上述した非晶質相を有する水酸化ニッケル粒子は、7mo1/1を越える高濃度のアルカリ電解液中で充電を行っても $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制することができるため、より深い充電が可能になり、活物質利用率を向上させることができる。前記電解液の濃度は、イオン伝導度が著しく低下しない範囲で高くすることが好ましく、その濃度範囲は8~12mo1/1であることが好ましい。上記電解液は、漏洩防止の観点から、ゲル化剤によりゲル化して流動性をなくした状態で用いることができる。該ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

**【0052】[セパレータ]**本発明において使用するセパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割と、電解液を保持する役割とを担う。該セパレータは、電解質イオンが移動できる細孔を有し、且つ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、該セパレータとしては、例えば、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素系樹脂、ポリアミドなどの不織布、及びマイクロボア構造の材料が好適に用いられる。ポリオレフィンやフッ素系樹脂からなるセパレータは、電解液との濡れ性を高めるために親水化処理が施されていることが好ましい。この場合の親水化処理は、水素プラズマ、酸素プラズマ、フッ素プラズマなどのプラズマ照射による処理、オゾン照射による処理、及びコロナ放電処理を含む。この他、酸処理などの化学薬品による処理によつても簡単に行うことができる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも前記セパレータとして使用できる。

**【0053】[電池の形状と構造]**本発明の二次電池の形状としては、例えば扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。また、電池の構造としては、例えば単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、正極と負極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極対向面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有している。また、直方体形やシート形の電池は、電池を収納する機器の収納スペースを有効に利用

26  
することができるという特徴を有している。

**【0054】**以下に、図4、図5、図6を参照して、本発明の二次電池の形状と構造について詳細な説明を行う。図4は単層式扁平形（コイン形）電池の内部構造を模式的に示す略断面図である。図5はスパイラル式円筒形電池の内部構造を模式的に示す略断面図である。図6は直方体形電池の内部構造を模式的に示す略図である。これらの二次電池は、いずれも基本的には同様な構成で、正極、負極、セパレータ・電解質、電池ハウジング、出力端子などからなる。図4、図5、図6において、401と501と601は、正極活物質層からなる正極を示し；402と502と602は、負極活物質層からなる負極を示し；403と503と603は、セパレータ・電解質を示し；404と504と604は、正極端子（正極缶または正極キャップ）を示し；405と505と605は、負極端子（負極キャップまたは負極缶）を示し；606は、電池ハウジングを示し；506は、正極活物質層を示し；507は、正極集電体を示し；508は、正極リードを示し；509は、負極活物質層を示し；510は、負極集電体を示し；511は、負極リードを示し；512と607は、安全弁を示し；406と513は、ガスケットを示し；514は、絶縁板を示す。

**【0055】[電池ハウジング]**本発明における二次電池のハウジング（電槽）としては、電池の正・負極端子が電池ハウジングを兼ねている場合、即ち図4と図5に示す電池における404、405、504、及び505の材料としては、鋼板やステンレススチール板が好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板、銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。電池の正・負極端子が電池ハウジングを兼用しない図6の606の場合には、電池ハウジングの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、または、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

**【0056】[安全弁]**本発明の二次電池には、電池の内圧が過剰に上昇した時の安全対策として、安全弁（512、607）が備えられている。安全弁としては、例えばゴム、スプリング、金属ボルト、破裂箔などが使用できる。

**【0057】[ガスケット]**本発明の二次電池におけるガスケット（406、513）の部材としては、例えばフッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルファン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図4と図5のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図5の絶縁板（514）の材料としては、各種プラスチック材料やセラミックス材料が用いられる。

**【0058】**

【実施例】本発明を以下の実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。以下に示す実施例並びに比較例では、図5に示すスパイラル式円筒形電池を作製した。尚、本発明は斯かるスパイラル式円筒形電池に限定されるものではなく、他の形式の二次電池にも適用できることは云うまでもない。

## 【0059】

## 【実施例1】1. 正極の作製

## (1) 水酸化ニッケル粉末の調製

原料となる水酸化ニッケル粉末を、以下に述べる通常の反応晶析法により調製した。即ち、所定量の硫酸ニッケルを溶解した水溶液に硫酸アンモニウムを添加し、激しく攪拌しながら、且つ該溶液のpH値を11に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、結晶を析出させた。次いで、析出した結晶を洗浄し、ついで乾燥して、球状の水酸化ニッケル粉末を得た。こうして得られた水酸化ニッケル粉末について、CuのK $\alpha$ を線源とするX線回折分析を行ったところ、(001)面および

(101)面の半価幅は、それぞれ0.63°および1.01°であることがわかった。また、(001)面および(101)面の回折角と半価幅の値から、上述のSchererの式を用いて算出した結晶子の大きさは、それぞれ13.9nmおよび10.6nmであった。また、レーザー散乱法を用いた粒度分布測定装置によって測定した平均粒子径は、10.3μmであった。

## (2) 正極材料の調製

上記(1)で得られた水酸化ニッケル粉末86重量%と、一酸化コバルト粉末12重量%と、酸化イットリウム粉末2重量%とを混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、15Gの加速度で10分間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして、一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。得られた粉末について、上記(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.43°および1.99°であった。また、結晶子の大きさは、それぞれ6.1nmおよび5.3nmであった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、0.99μmであった。

## (3) 正極の作製

上記(2)で得られた一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末に、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.5重量%を溶解した水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ1.5mm、目付け400g/m<sup>2</sup>、孔径100μm、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体基板に充填し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを0.75mmに

調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

## 2. 負極の作製

MnNi系水素吸蔵合金粉末99重量%と、ニッケル粉末1重量%を混合し、結着剤としてメチルセルロース0.5重量%を溶解した溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ100μmのニッケルメッキを施したパンチングメタルに塗着し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその

10 全体の厚さを0.35mmに調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして負極を得た。

## 3. 電解液

0.8mol/lの水酸化リチウムを含有した、10mol/lの水酸化カリウム水溶液を電解液として用意した。

## 4. セパレータ

親水処理を施したポリプロピレン不織布をセパレータとして用意した。

## 20 5. 電池の組み立て

上記4で用意したセパレータを上記1で得られた正極と上記2で得られた負極の間に挟み、渦巻き状に捲回し、積層体を作製した。得られた積層体を負極缶に挿入し、負極に取り付けた端子を負極缶に溶接し、ポリプロピレン製のガスケットを装着後、正極に取り付けた端子と正極キャップを溶接した。さらに、上記4で用意した電解液を注入した後、かしめ機で負極缶と正極キャップをかしめて密閉し、スパイラル式円筒形二次電池を得た。なお、この電池は、負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

## 【0060】

【実施例2】正極材料の調製 及び正極の作製を、以下の方法にて行ったこと以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末を、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、15Gの加速度で10分間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。得られた非晶質水酸化ニッケル粉末について、実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.22°および1.54°であった。また、結晶子の大きさは、それぞれ7.5nmおよび6.6nmであった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.07μmであった。

正極の作製：上記で得られた非晶質水酸化ニッケル粉末86重量%と、一酸化コバルト粉末12重量%と、酸化イットリウム粉末2重量%を混合し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.5重量%を溶解した水溶液

を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ 1.5 mm、目付け 400 g/m<sup>2</sup>、孔径約 100 μm、多孔度 95% の発泡状ニッケル多孔体基板に充填し、80°C にて 1 時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを 0.75 mm に調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

#### 【0061】

【比較例 1】実施例 1 の 1-(1) で得られた水酸化ニッケル粉末をそのまま正極材料として用い、正極材料の調製 1-(2) の工程を行わなかった以外は、実施例 2 と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

【0062】(正極材料の評価) 実施例 1、2 および比較例 1 で用いた各正極材料について、見かけ密度(タップ密度) および比表面積の測定を行った。また、これら

を用いて作製した正極の充填密度の測定を行った。見かけ密度(タップ密度)は、所定量の粉末試料をメスシリンドラーに入れて密封し、100 回タッピングした後に粉末容積を測定して算出した。比表面積は、ガス吸着を用いた Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により測定した。また、充填密度は、活物質重量(電極重量から集電体重量を除いた値)を電極体積で除して求め、比較例 1 の値を 100 としたときの指

10 数を表した。その結果を、先に求めた(001)面と(101)面の半価幅および結晶子サイズ、平均粒子径(モード径)の値とともに表 1 にまとめて示す。なお、上記した各正極材料の X 線回折チャートを図 3 に示した。

#### 【0063】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
半価幅 (°)	(001) 面	1.43	1.22
	(101) 面	1.99	1.54
結晶子サイズ (nm)	(001) 面	6.1	7.5
	(101) 面	5.3	6.6
平均粒子径(μm)	0.99	1.07	10.3
見かけ密度(g/cc)	1.87	1.81	2.12
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	21.6	19.4	15.3
充填密度(%)	99	98	100

【0064】表 1 および図 3 に示す結果から、本発明における実施例の正極材料は、いずれも比較例に比べて X 線回折チャートのピークがブロードで半価幅が大きく、計算された結晶子サイズが小さいことから、非晶質であることがわかる。また粉碎処理時に一酸化コバルトを同時に添加することにより、非晶質化の程度がより顕著になっていることから、一酸化コバルトが非晶質化を促進していることがわかる。本発明における正極材料は、粉碎処理によって平均粒子径が低下し、それに伴って見かけ密度も低下する。これは、粉碎処理後の水酸化ニッケルの粒子形状が表面に凹凸を有する形状で、一部二次凝集しているためと考えられる。また、粉碎処理によって比表面積は増大するが、平均粒子径が比較例に比べて 1 枝以上小さくなっているにも拘わらず、その変化は比較的小ないことがわかる。このことは、粉碎処理後の水酸化ニッケル粒子の内部細孔容積が減少したことを示唆している。高容量な正極を得るために、活物質をより高密度に充填することが好ましい。本発明の正極は、上述の見かけ密度の結果から、充填密度の低下が予想されたが、調査の結果、従来の球状粒子を用いた比較例と同等であることがわかった。これは、上述の通り、水酸化ニッケル粒子の内部細孔容積が粉碎処理によって減少したためと考えられる。

#### 【0065】

【実施例 3】正極材料の調製および正極の作製を、以下の方法にて行った以外は、実施例 1 と同様にしてスパイ

ラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例 1 の 1-(1) で得られた水酸化ニッケル粉末 9.2 重量% と、一酸化コバルト粉末 6 重量% と、酸化イットリウム粉末 2 重量% を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、15 G の加速度で 10 分間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。こうして得られた非晶質水酸化ニッケル粉末について、実施例 1 の 1-(1) におけると同様にして測定したところ、(001) 面および(101) 面の半価幅は、それぞれ 1.34° および 1.73° であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.01 μm であった。

30 正極の作製：上記で得られた一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末 9.3.5 重量% と、一酸化コバルト粉末 6.5 重量% を混合し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量% を溶解した水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ 1.5 mm、目付け 400 g/m<sup>2</sup>、孔径 100 μm、多孔度 95% の発泡状ニッケル多孔体基板に充填し、80°C にて 1 時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを 0.75 mm に調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

た。

#### 【0066】

【実施例4】正極材料の調製及び正極の作製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイアル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末8.8重量%と、一酸化コバルト粉末1.2重量%を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、15Gの加速度で10分間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして一酸化コバルトを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。得られた非晶質水酸化ニッケル粉末について、実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.44°および1.93°であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.04μmであった。

正極の作製：上記で得られた一酸化コバルトを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末9.8重量%と、酸化イットリウム粉末2重量%を混合し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.5重量%を溶解した水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ1.5mm、目付け400g/m<sup>2</sup>、孔径100μm、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体基板に充填し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを0.75mmに調整し、所定の大ささに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

#### 【0067】

【比較例2】正極材料の調製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイアル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末8.6重量%と、一酸化コバルト粉末1.2重量%と、酸化イットリウム粉末2重量%を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、卓上型の転動ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、ロール軸回転数300rpmで2時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして得られた粉末について、実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ0.74°および1.09°であつ

た。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、2.12μmであった。

#### 【0068】

【比較例3】水酸化ニッケル粉末の調製を、以下の方法にて行ったこと以外は、比較例1と同様にしてスパイアル式円筒形二次電池を作製した。

水酸化ニッケル粉末の調製：所定量の硫酸ニッケルと硫酸亜鉛を溶解した水溶液に硫酸アンモニウムを添加し、激しく攪拌しながら、且つ前記溶液のpH値を11に制

10 御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、結晶を析出させた。析出した結晶を洗浄し、乾燥して、亜鉛を固溶した球状の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた粉末をICP発光分析装置で元素分析したところ、粉末中の亜鉛の固溶量は水酸化物に換算した値で5重量%であることがわかった。また、得られた粉末について実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ0.68°および1.07°であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.08μmであった。

20 【0069】(電池特性の評価)実施例1乃至4及び比較例1乃至3で作製した各電池について、各々の水酸化ニッケル含有量から、1電子反応を基準とする理論容量を求め、20°Cの温度下、理論容量に対し充電率0.1Cの定電流で150%充電し、1時間の休止後、放電率0.2Cの定電流で終止電圧0.9Vまで放電し、さらに1時間の休止を行う充放電サイクルを3回繰り返した。次いで、充電率1.0Cの定電流で250%充電し、1時間の休止後、放電率0.2Cの定電流で終止電圧0.9Vまで放電し、さらに1時間の休止を行う充放電サイクルを2回繰り返した。次いで充放電サイクル試験を行った。即ち、20°Cの温度下、理論容量に対し充電率0.1Cの定電流で150%充電し、1時間の休止後、放電率0.2Cの定電流で終止電圧0.9Vまで放電し、さらに1時間の休止を行った。この時の放電容量を初期容量とした。更に、同じ条件で充放電サイクルを繰り返し、200サイクル経過後の放電容量を求めた。

こうして求めた放電容量の値を、先に求めた理論容量の値で除して活物質利用率を算出した。その結果を、先に求めた半価幅および平均粒子径の値とともに表2にまとめて示す。

#### 【0070】

#### 【表2】

	半価幅(°)		平均粒子径 (μm)	初期の 活物質利用率 (%)	200サイクル後の 活物質利用率 (%)
	(001) 面	(101) 面			
実施例1	1.43	1.99	0.99	110	109
実施例2	1.22	1.54	1.07	108	101
実施例3	1.34	1.73	1.01	111	108
実施例4	1.44	1.93	1.04	103	104
比較例1	0.63	1.01	10.3	108	68
比較例2	0.74	1.09	2.12	106	82
比較例3	0.68	1.07	10.8	99	92

【0071】表2に示す結果から、本発明における実施例の電池は、いずれもサイクル初期において高い活物質利用率を有していることがわかる。これは、非晶質化によって充電効率が向上し、反応電子数が増加したためと考えられる。また、200サイクル経過後も活物質利用率の低下は比較的少なく、特に半価幅の大きいもの程少なくなる傾向を示す。このことから、非晶質化の進行とともにγ型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果が向上することがわかる。実施例4の電池のみ、初期の活物質利用率がやや低いのは、非晶質化処理時に一酸化コバルトの一部が四酸化三コバルトに酸化されたためと考えられる。すなわち、酸化イットリウムを同時添加することによって一酸化コバルトの酸化を抑制する効果が得られることがわかった。一方、比較例1および2の電池も同様に、サイクル初期において高い活物質利用率を示したが、いずれも200サイクル経過後の低下が著しかった。これは、γ型オキシ水酸化ニッケルの生成を伴う充放電が繰り返されたためと考えられる。比較例2の電池の結果から、単に粉碎のみを行っただけではγ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制する効果は得られないことがわかった。結晶中に亜鉛を固溶させた比較例3の電池は、サイクル初期の活物質利用率は低いが、200サイクル経過後の低下も比較的少なかった。実施例1と比較例3の電池のサイクル初期における充放電カーブを図7に示した。

【0072】実施例1と比較例3の電池について、200サイクル経過後に完全充電状態でそれぞれ解体し、活物に示す質粉末を取り出してX線回折分析を行った。その結果、図8に示すX線回折チャート(実施例1)および図9に示すX線回折チャート(比較例3)を得た。これらのX線回折チャートから明らかのように、比較例3の電池ではγ型オキシ水酸化ニッケルとβ型オキシ水酸化ニッケルが混在しているのに対し、実施例1の電池ではβ型オキシ水酸化ニッケルしか認められず、γ型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果を長期にわたって維持していたことがわかる。一方、完全放電状態の活物質粉末についても調査したところ、実施例1、比較例3ともにβ型水酸化ニッケルであることがわかった。

【0073】以上の結果から、本発明によれば、カドミウム、亜鉛などを固溶させることなく、γ型オキシ水酸

化ニッケルの生成をより効果的に抑制できることがわかった。これにより、活物質中の水酸化ニッケルの相対量を増加させることができ、しかも、水酸化ニッケル自体の利用率が向上するので、正極のエネルギー密度を大きく向上させることができた。γ型オキシ水酸化ニッケルの生成を効果的に抑制するためには、(001)面および(101)面の半価幅が、それぞれ1.2°以上および1.5°以上になる条件で非晶質化することが好ましく、これは平均粒子径が2μm以下になる条件で粉碎処理することによって達成されることがわかった。

#### 【0074】

【実施例5】正極材料の調製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末97.5重量%と、水酸化カルシウム粉末2.5重量%を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、5Gの加速度で1時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして水酸化カルシウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この粉末を所定量の硫酸コバルトを溶解した水溶液中に分散させ、激しく攪拌しながら、且つ該溶液のpH値を1.1に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、1時間反応を行った。得られた粉末の粒子断面をX線マイクロアナライザー(XMA)で元素分析したところ、粒子表面部にコバルトの層が形成されていることが確認された。また、誘導結合高周波プラズマ(ICP)発光分析装置で元素分析したところ、該粉末40中のコバルト量は水酸化物に換算した値で1.2重量%であることがわかった。さらに、この粉末を濃度3.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素の存在下、100°Cで10時間加熱処理し、最後に洗浄し、乾燥した。かくして得られた粉末について実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.26°および1.62°であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.15μmであった。

#### 【0075】

【実施例6】正極材料の調製を、以下の方法にて行った

以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末を、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、5Gの加速度で1時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくし非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この粉末を所定量の硝酸コバルトと硝酸カルシウムを溶解した水溶液中に分散させ、激しく攪拌しながら、且つ該溶液のpH値を11に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、1時間反応を行った。得られた粉末の粒子断面をXMAで元素分析したところ、粒子表面部にカルシウムを一部含んだコバルトの層が形成されていることが確認された。また、ICP発光分析装置で元素分析したところ、粉末中のコバルト量およびカルシウム量は、水酸化物に換算した値で、それぞれ1.2重量%および2重量%であることがわかった。さらに、この粉末を濃度3.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素の存在下、100°Cで10時間加熱処理し、最後に洗净し、乾燥した。かくして得られた粉末について実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.24°および1.56°であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.09 μmであった。

#### 【0076】

【実施例7】正極材料の調製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末97.5重量%と、水酸化アルミニウム粉末2.5重量%を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、5Gの加速度で1時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして水酸化アルミニウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この粉末を、所定量の硝酸コバルトを溶解した水溶液中に投入し、エバボレータで減圧しながら水分が完全になくなるまで攪拌を行なった。次いで、この粉末をアルゴン雰囲気下、170°Cまで昇温し、前記硝酸コバルトを熱分解した。尚、該熱分解によって得られる生成物を確認する為、硝酸コバルトのみを

同条件で熱分解し、X線回折分析したところ、分解生成物は一酸化コバルトであることがわかった。上記で得られた粉末の粒子断面をXMAで元素分析したところ、粒子表面部にコバルトの層が形成されていることが確認された。また、ICP発光分析装置で元素分析したところ、粉末中のコバルト量は一酸化コバルトに換算した値で1.2重量%であることがわかった。さらに、この粉末を濃度3.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素の存在下、100°Cで10時間加熱処理し、最後に洗净し、乾燥した。かくして得られた粉末について実施例1の1-(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.27°および1.65°であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.12 μmであった。

#### 【0077】

【実施例8】水酸化ニッケル粉末の調製を、以下の方法にて行い、得られた粉末をそのまま正極材料として用いた以外は、実施例2と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

水酸化ニッケル粉末の調製：所定量の硝酸ニッケルを溶解した水溶液7.0重量%に、ノニオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンセチルエーテル3.0重量%を加え、激しく攪拌した。次いで、該硝酸ニッケルに対し、モル比で5倍量の水酸化カリウムを含む水溶液を加え、さらに激しく攪拌し、水酸化ニッケルを析出させた。析出した水酸化ニッケルをアルコールで洗净し、デカントーションする操作を数回行った後、水洗し、乾燥して水酸化ニッケル粉末を得た。得られた水酸化ニッケル粉末のX線回折チャートは、図10に示すように極めてブロードな回折パターンとなり、正確な半価幅を求めることはできなかった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、8.29 μmであった。

【0078】(電池特性の評価)実施例5乃至8で作製した各電池について、先の電池特性の評価ところで述べた条件で活性化した後、先の電池特性の評価におけると同様にして充放電サイクル試験を行った。サイクル初期と、200サイクル経過後の活物質利用率を算出し、得られた結果を先に求めた半価幅及び平均粒子径の値とともに表3にまとめて示す。

#### 【0079】

【表3】

	半価幅(°)		平均粒子径 (μm)	初期の 活物質利用率 (%)	200サイクル後の 活物質利用率 (%)
	(001) 面	(101) 面			
実施例5	1.26	1.62	1.15	110	105
実施例6	1.24	1.56	1.09	109	103
実施例7	1.27	1.65	1.12	111	106
実施例8	-	-	8.29	106	100

【0080】表3に示す結果から、実施例5乃至8で得

られた電池は、いずれもサイクル初期において高い活物

質利用率を示し、200サイクル経過後も活物質利用率の低下は比較的少ないことがわかる。このことから、これらの電池に用いた各正極材料も、 $\gamma$ 型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果を有していることがわかった。

#### 【0081】

【実施例9】正極の作製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極の作製：実施例1の1-(2)で得られた非晶質水酸化ニッケル粉末90重量%に、平均粒子径が $10\mu m$ の球状で、表面を水酸化コバルトで被覆した、(001)面および(101)面の半価幅が、それぞれ $0.65^\circ$ および $1.04^\circ$ である結晶質水酸化ニッケル粉末10重量%を混合し、この混合粉末に、導電助材として10重量%のフレーク状ニッケル粉末を添加し、接着剤としてカルボキシメチルセルロース0.5重量%を溶解した水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ $100\mu m$ 、目付け360g/m<sup>2</sup>のニッケルメッキを施したパンチングメタルの両面に塗着し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを $0.6mm$ に調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

#### 【0082】

【実施例10】実施例9の正極の作製において、前記非晶質水酸化ニッケル粉末の量を70重量%とし、前記結晶質水酸化ニッケル粉末の量を30重量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

#### 【0083】

【実施例11】実施例9の正極の作製において、前記非晶質水酸化ニッケル粉末の量を50重量%とし、前記結晶質水酸化ニッケル粉末の量を50重量%としたこと以

	非晶質粉末 (重量%)	結晶質粉末 (重量%)	充填密度 (%)	活物質利用率 (%)	容量密度 (%)
実施例1	100	0	99	110	109
実施例9	90	10	104	109	113
実施例10	70	30	106	107	113
実施例11	50	50	108	105	113
実施例12	30	70	108	103	111
実施例13	10	90	103	101	104
比較例4	0	100	100	100	100

【0089】表4に示す結果から明らかなように、活物質の充填密度は、非晶質水酸化ニッケル粉末と結晶質水酸化ニッケル粉末の混合比率が50:50~30:70の時最も高くなる。一方、活物質利用率は、結晶質水酸化ニッケル粉末の混合比率が高くなるとともに低下する。すなわち、単位体積当たりの容量密度は、結晶質水酸化ニッケル粉末の混合比率を10~70重量%としたときに高い値が得られることがわかった。

#### 【0090】

外は、実施例9と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

#### 【0084】

【実施例12】実施例9の正極の作製において、前記非晶質水酸化ニッケル粉末の量を30重量%とし、前記結晶質水酸化ニッケル粉末の量を70重量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

#### 【0085】

10 【実施例13】実施例9の正極の作製において、前記非晶質水酸化ニッケル粉末の量を10重量%とし、前記結晶質水酸化ニッケル粉末の量を90重量%としたこと以外は、実施例9と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

#### 【0086】

【比較例4】実施例9の正極の作製において、前記結晶質水酸化ニッケル粉末のみを用いた以外は、実施例9と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

#### 【0087】(正極および電池の評価)

20 実施例9乃至13および比較例4で得られた各正極の充填密度と、これらを用いて作製した電池の活物質利用率および容量密度を先に述べたと同様にして評価した。得られた評価結果を、実施例1の結果と共に表4にまとめて示す。尚、充填密度は、比較例4の値を100としたときの指標で表した。また、活物質利用率は、上述した方法で活性化した後の初期容量の値を、水酸化ニッケルの総量から1電子反応を基準として求めた理論容量の値で除して算出した。さらに、容量密度は、初期容量を電極の単位体積当たりの容量として求め、比較例4の値を100としたときの指標で表した。

#### 【0088】

#### 【表4】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特定の非晶質水酸化ニッケル粒子を主構成材料に使用した正極を用いることにより、活物質の充填密度が高く、活物質利用率が高く、且つ耐過充電性に優れ、長寿命な正極を備えた二次電池を達成できる。また、本発明によれば、二次電池用正極材料を、低コストの原料を用いて、且つ比較的簡便な方法で製造することができる。したがって、本発明の製造方法を用いれば、高性能で低コストの二次電池の製造が可能である。尚、本発明の実施

例として作製した二次電池は全てニッケル-水素化物電池であるが、本発明の正極を用いた、高容量のニッケル-亜鉛電池、ニッケル-カドミウム電池など、他の二次電池も作製することができ、実施例のみに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池に用いる正極の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の二次電池に用いる正極の他の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の二次電池の製造方法によって得られた、非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末のX線回折チャートの一例を、非晶質化前（処理前）のX線回折チャートと比較して示した図である。

【図4】単層式扁平形（コイン形）電池の一例の内部構造を模式的に示す略断面図である。

【図5】スパイラル式円筒形電池の一例の内部構造を模式的に示す略断面図である。

【図6】直方体形電池の一例の内部構造を模式的に示す略断面図である。

【図7】実施例1および比較例3の電池の、サイクル初期の充放電カーブを示した図である。

【図8】実施例1の電池に用いた非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末の、200サイクル後の完全充電状態におけるX線回折チャートを示した図である。

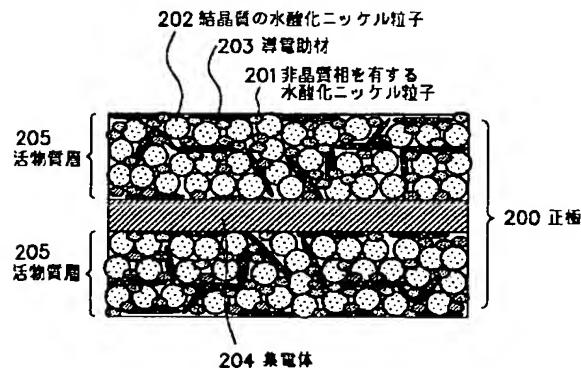
【図9】比較例3の電池に用いた結晶質水酸化ニッケル粉末の、200サイクル後の完全充電状態におけるX線回折チャートを示した図である。

【図10】実施例8の電池に用いた非晶質相を有する水酸化ニッケル粉末の、X線回折チャートを示した図である。

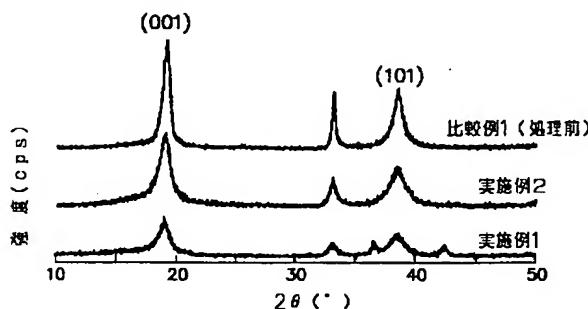
【符号の説明】

100 正極

【図2】

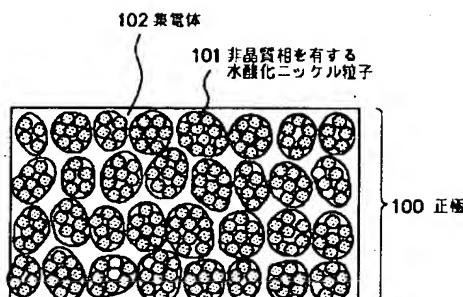


【図3】

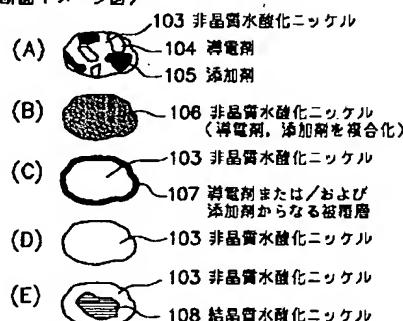


Best Available Copy

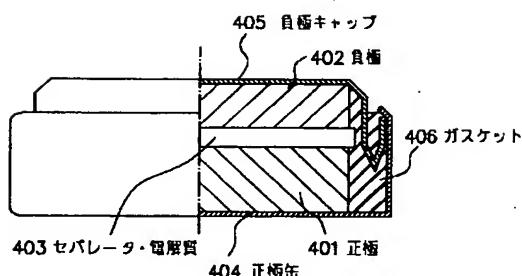
【図 1】



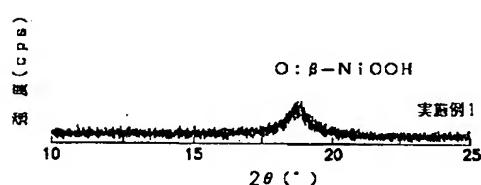
要部拡大図(断面イメージ図)



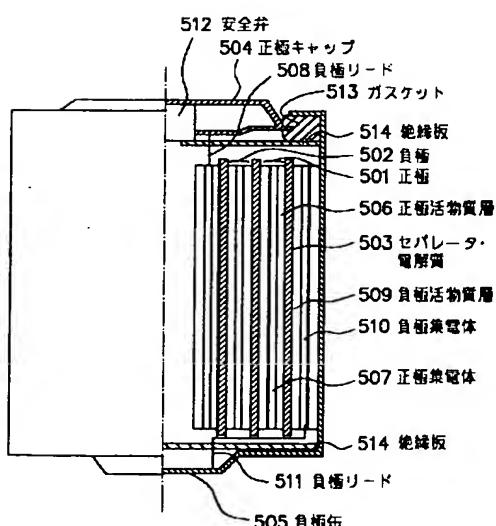
【図 4】



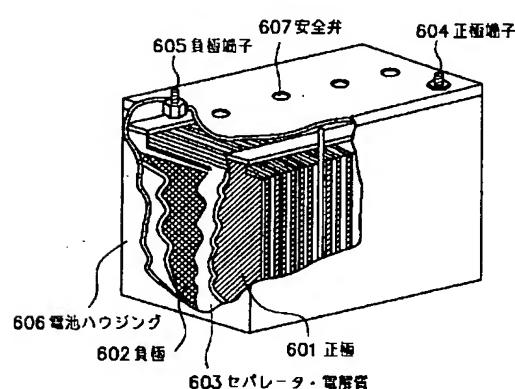
【図 8】



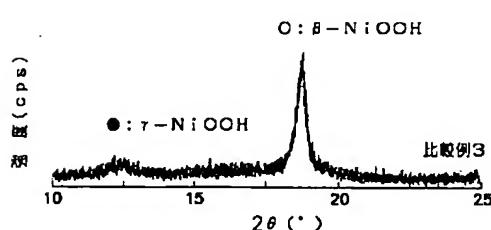
【図 5】



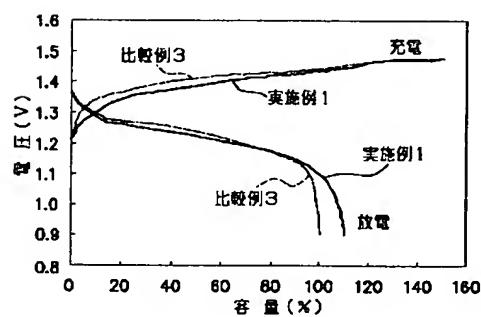
【図 6】



【図 9】

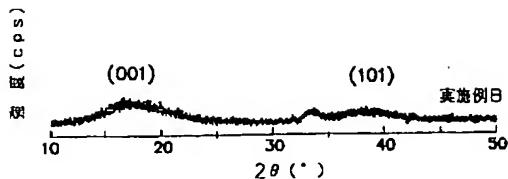


【図 7】



Best Available Copy

【図 10】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年8月24日(2000.8.24)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも正極、負極、セパレータ、及びアルカリ電解液からなる電解質を有する二次電池において、前記正極は活物質層と集電体とからなり、該活物質層は、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $1.2^\circ$ 以上であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.5^\circ$ 以上である非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を含有する材料で構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、X線回折の結果から算出される(001)面及び(101)面に対して垂直方向の結晶子の大きさが、いずれも8ナノメートル以下のものであることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、表面に凹凸のある不定形状であり、平均粒子径が $0.2 \sim 2 \mu m$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項4】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛又は/及びカドミウムを少量成分として含有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項5】前記亜鉛又は/及びカドミウムの含有量は、水酸化物に換算した値で0.2重量%未満であることを特徴とする請求項4に記載の二次電池。

【請求項6】前記正極の活物質層を構成する材料は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子に加えて、導電剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項7】前記導電剤は、金属コバルト又は/及びコ

バルト化合物であることを特徴とする請求項6に記載の二次電池。

【請求項8】前記導電剤の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で5~20%の範囲であることを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項9】前記導電剤としての前記金属コバルト及びコバルト化合物は、非晶質相を有することを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項10】前記導電剤は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を被覆している、あるいは前記水酸化ニッケルの粒子と複合化していることを特徴とする請求項6乃至9のいずれかに記載の二次電池。

【請求項11】前記コバルト化合物は、一酸化コバルト、水酸化コバルト、及び結晶中にアルカリ金属を含有したコバルト酸化物からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項12】前記アルカリ金属は、カリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項11に記載の二次電池。

【請求項13】前記正極の活物質層を構成する材料は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と前記導電剤に加えて、添加剤として、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属化合物、及び周期表の3A族に属する金属化合物からなる群から選択される少なくとも一種の金属化合物を含有すること特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の二次電池。

【請求項14】前記添加剤の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で1~5%の範囲であることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項15】前記添加剤は、非晶質相を有することを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項16】前記添加剤は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を被覆している、あるいは前記水酸化ニッケルの粒子と複合化して

いることを特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 17】前記アルカリ土類金属化合物は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

【請求項 18】前記希土類化合物は、イットリウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

【請求項 19】前記周期表の 4B 族乃至 7B 族に属する遷移金属化合物は、チタン、バナジウム、クロム、及びマンガンからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

【請求項 20】前記周期表の 3A 族に属する金属化合物は、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

【請求項 21】前記添加剤は、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、及びアルミニウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

【請求項 22】前記正極の活物質層は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、 $CuK\alpha$  を線源とする X 線回折における回折角  $2\theta = 19^\circ$  付近に出現する (001) 面の回折ピークの半価幅が  $0.8^\circ$  以下であり、且つ  $2\theta = 38^\circ$  付近に出現する (101) 面の回折ピークの半価幅が  $1.1^\circ$  以下である、結晶質水酸化ニッケルの粒子とを含有する材料で構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 23】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、実質的に球状であり、平均粒子径が  $5 \sim 30 \mu m$  の範囲内であり、該平均粒子径は前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し、5 倍以上であることを特徴とする請求項 22 に記載の二次電池。

【請求項 24】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の含有量は、前記正極の活物質層を構成する材料の全量に対し重量比で  $10 \sim 70\%$  の範囲であることを特徴とする請求項 22 に記載の二次電池。

【請求項 25】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛、マグネシウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含んでいることを特徴とする請求項 22 に記載の二次電池。

【請求項 26】前記正極の集電体は、ニッケル又はニッケルメッキした金属からなる、発泡状金属多孔体又は金

属繊維で構成された不織布からなるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 25 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 27】前記正極の集電体は、ニッケル又はニッケルメッキした金属からなる、パンチングメタル、エキスパンドメタル、及び金属箔からなる群から選択される部材からなることを特徴とする請求項 1 乃至 25 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 28】前記正極の活物質層を構成する材料は、鱗片状（フレーク状）、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状の形状を有する、ニッケル粉末、銅粉末、及び炭素粉末からなる群から選択される少なくとも一種の粉末を導電助材として含有することを特徴とする請求項 27 に記載の二次電池。

【請求項 29】前記アルカリ電解液は、少なくとも水酸化カリウムを含む水溶液であることを特徴とする請求項 1 乃至 28 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 30】前記水酸化カリウムを含む水溶液の該水酸化カリウムの濃度は、 $8 \sim 12 mol/l$  の範囲であることを特徴とする請求項 29 に記載の二次電池。

【請求項 31】前記水酸化カリウムを含む水溶液は、該水酸化カリウムに加えて、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムの中の少なくとも一方を更に含むことを特徴とする請求項 29 に記載の二次電池。

【請求項 32】少なくとも正極、負極、セパレータ、及びアルカリ電解液からなる電解質を有し、前記正極が活物質層と集電体とを有する二次電池の製造方法であつて、該製造方法は、前記正極の前記活物質層を、少なくとも  $CuK\alpha$  を線源とする X 線回折における回折角  $2\theta = 19^\circ$  付近に出現する (001) 面の回折ピークの半価幅が  $1.2^\circ$  以上であり、且つ  $2\theta = 38^\circ$  付近に出現する (101) 面の回折ピークの半価幅が  $1.5^\circ$  以上である、非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と、金属コバルト又は/及びコバルト化合物からなる導電剤と、アルカリ土類金属化合物、希土類化合物、周期表の 4B 族乃至 7B 族に属する遷移金属の化合物、及び周期表の 3A 族に属する金属の化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物からなる添加剤を用いて形成する工程を有することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項 33】水酸化ニッケル粉末を機械的に粉碎処理することにより、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項 32 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 34】前記粉碎処理を、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルからなる群から選択されるいずれかの粉碎装置を用いて行う請求項 33 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 35】ニッケル化合物を含む溶液中にキレート形成剤又は臨界ミセル濃度以上の界面活性剤を添加し、

アルカリと反応させることにより、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項36】前記ニッケル化合物として、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルカルボキシレート、及びニッケルアルコキシドからなる群から選択される少なくとも一種を用いる請求項35に記載の二次電池の製造方法。

【請求項37】前記キレート形成剤として、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、又はアセチルアセトンを用いる請求項35に記載の二次電池の製造方法。

【請求項38】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を前記導電剤又は／及び前記添加剤で被覆するか、或いは前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子と前記導電剤又は／及び前記添加剤を複合化する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項39】水酸化ニッケル粉末と前記導電剤又は／及び前記添加剤を機械的に混合することにより、前記導電剤又は／及び前記添加剤を被覆するか又は複合化した前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を調製する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項40】前記機械的混合を、遊星ボールミル、転動ボールミル、及び振動ボールミルからなる群から選択されるいづれかの粉碎装置を用いて行う請求項39に記載の二次電池の製造方法。

【請求項41】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子を、少なくともコバルト塩を含む処理溶液中に分散させ、これにカリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を反応させることによって、該水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部をコバルト化合物で被覆する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項42】前記コバルト化合物で被覆して得た水酸化ニッケルの粒子粉末を、カリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理する工程を更に有する請求項41に記載の二次電池の製造方法。

【請求項43】前記コバルト塩として、硫酸コバルト、硝酸コバルト、又は塩化コバルトを用いる請求項41に記載の二次電池の製造方法。

【請求項44】前記コバルト塩を含む処理溶液が、該コバルト塩に加えて、アルカリ土類金属元素、希土類元素、周期表の4B族乃至7B族に属する遷移金属元素、及び周期表の3A族に属する金属元素からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素の塩を含有する請求項41に記載の二次電池の製造方法。

【請求項45】前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子に、少なくとも前記水酸化ニッケルが分解する温度よりも低い温度で分解するコバルト塩を混合した後、前記コバルト塩が分解する温度まで加熱することによつて、該水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部をコバルト化合物で被覆する工程を更に有する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項46】前記コバルト化合物で被覆して得た水酸化ニッケルの粒子粉末を、カリウム、ナトリウム、及びリチウムからなる群から選択される元素の水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶液中に浸漬し、酸素の存在下で加熱処理する工程を更に有する請求項45に記載の二次電池の製造方法。

【請求項47】前記コバルト塩が、硝酸コバルトである請求項45に記載の二次電池の製造方法。

【請求項48】前記正極の活物質層を形成する工程において、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤に加えて、Cu K $\alpha$ を線源とするX線回折における回折角 $2\theta = 19^\circ$ 付近に出現する(001)面の回折ピークの半価幅が $0.8^\circ$ 以下であり、且つ $2\theta = 38^\circ$ 付近に出現する(101)面の回折ピークの半価幅が $1.1^\circ$ 以下である、結晶質水酸化ニッケルの粒子を使用する請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項49】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、粒子形状が実質的に球状で、平均粒子径が前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子の平均粒子径に対し5倍以上である請求項48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項50】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の表面の一部または全部を導電剤又は／及び添加剤で被覆する工程を更に有する請求項48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項51】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子の混合量を、前記正極の活物質層の構成材料の全量に対し重量比で10～70%の範囲とする請求項48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項52】前記結晶質水酸化ニッケルの粒子は、亜鉛、マグネシウム、及びバリウムからなる群から選択される少なくとも一種の元素を固溶状態で含有する請求項48に記載の二次電池の製造方法。

【請求項53】前記導電剤としてコバルト化合物を使用し、該コバルト化合物は、一酸化コバルト、水酸化コバルト、及び結晶中にアルカリ金属を含有したコバルト酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項32に記載の二次電池の製造方法。

【請求項54】前記添加剤としてアルカリ土類金属化合物を使用し、該アルカリ土類金属化合物は、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項32

に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 5】前記添加剤として希土類化合物を使用し、該希土類化合物は、イットリウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 6】前記添加剤として周期表の 4 B 族乃至 7 B 族に属する遷移金属化合物を使用し、該遷移金属化合物は、チタン、バナジウム、クロム、及びマンガンからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 7】前記添加剤として周期表の 3 A 族に属する金属化合物を使用し、該金属化合物は、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物である請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 8】前記添加剤として、イットリウム、イッテルビウム、カルシウム、及びアルミニウムからなる群から選択される元素の酸化物及び水酸化物の中から選択される少なくとも一種の化合物を使用する請求項 3 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 5 9】前記正極の活物質層を形成する工程は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子 又は該非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子及び前記結晶質水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤を混合し、得られる混合物を結着剤を含む溶液と混練してペーストを作製し、該ペーストを前記集電体としてのニッケル又はニッケルメッキした金属からなる発泡状金属多孔体又は金属繊維で構成された不織布に充填することにより行なう請求項 3 2 又は 4 8 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 0】前記正極の活物質層を形成する工程は、前記非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子 又は該非晶質相を有する水酸化ニッケルの粒子及び前記結晶質水酸化ニッケルの粒子、前記導電剤及び前記添加剤を混合し、得られる混合物を結着剤を含む溶液と混練してペーストを作製し、該ペーストを前記集電体としてのニッケル又はニッケルメッキした金属からなるパンチングメタル、エキスパンドメタル、又は金属箔の表面上に結着させることにより行なう請求項 3 2 又は 4 8 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 1】前記ペーストに、導電助材として、鱗片状(フレーク状)、球状、フィラメント状、針状、又はスパイク状の形状を有する、ニッケル粉末、銅粉末、及び炭素粉末の中から選択される少なくとも一種の粉末を混合する請求項 6 0 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 2】前記結着剤として、メチルセルロース、

カルボキシメチルセルロース、又はポリビニルアルコールを用いる請求項 5 9 又は 6 0 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 3】アルカリ電解液として、少なくとも水酸化カリウムを含み、該水酸化カリウムの濃度が 8 ~ 12 mol / l の範囲である水溶液を用いる請求項 3 2 乃至 6 2 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 4】前記水酸化カリウムを含む水溶液は、水酸化リチウム及び水酸化ナトリウムの中の少なくとも一方を更に含有する請求項 6 3 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 6 5】前記正極、負極、セパレータ及びアルカリ電解液を用いて二次電池を形成した後、前記正極の容量に対して 200%以上の過充電を行い、次いでこれを完全放電するサイクルを、少なくとも一回以上行うことを特徴とする二次電池の製造方法。

#### 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0044】集電体(102, 204)は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは発生する電流を効率よく集電する役目を担っている。したがって、該集電体は、電導度が高く、且つ電池反応に不活性な材料で構成するのが望ましい。こうした集電体としては、発泡ウレタンなどの三次元網目構造を持ったシート状の高分子樹脂表面をメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆した後、焼成によって樹脂成分を分解除去して得られる発泡状金属多孔体、炭素繊維のフレルトにメッキなどの手法でニッケルなどの金属膜で被覆して得られる発泡状金属多孔体、ニッケルなどの金属繊維を不織布状にしたもののが使用できる。これらの他、ニッケルあるいはニッケルメッキした金属からなるパンチングメタルやエキスパンドメタル、金属箔なども使用できる。

#### 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0059】

#### 【実施例 1】1. 正極の作製

##### (1) 水酸化ニッケル粉末の調製

原料となる水酸化ニッケル粉末を、以下に述べる通常の反応晶析法により調製した。即ち、所定量の硫酸ニッケルを溶解した水溶液に硫酸アンモニウムを添加し、激しく攪拌しながら、且つ該溶液の pH 値を 1.1 に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、結晶を析出させた。次いで、析出した結晶を洗浄し、ついで乾燥し

て、球状の水酸化ニッケル粉末を得た。こうして得られた水酸化ニッケル粉末について、CuのK $\alpha$ を線源とするX線回折分析を行ったところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ0.63°および1.01°であることがわかった。また、(001)面および(101)面の回折角と半価幅の値から、上述のScherrerの式を用いて算出した結晶子の大きさは、それぞれ13.9nmおよび10.6nmであった。また、レーザー散乱法を用いた粒度分布測定装置によって測定した平均粒子径は、10.3μmであった。

#### (2) 正極材料の調製

上記(1)で得られた水酸化ニッケル粉末86重量%と、一酸化コバルト粉末12重量%と、酸化イットリウム粉末2重量%とを混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、15Gの加速度で10分間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして、一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。得られた粉末について、上記(1)におけると同様にして測定したところ、(001)面および(101)面の半価幅は、それぞれ1.43°および1.99°であった。また、結晶子の大きさは、それぞれ6.1nmおよび5.3nmであった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、0.99μmであった。

#### (3) 正極の作製

上記(2)で得られた一酸化コバルトと酸化イットリウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末に、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.5重量%を溶解した水溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ1.5mm、目付け400g/m<sup>2</sup>、孔径100μm、多孔度95%の発泡状ニッケル多孔体基板に充填し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを0.75mmに調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして正極を得た。

#### 2. 負極の作製

MnNi5系水素吸蔵合金粉末99重量%と、ニッケル粉末1重量%を混合し、結着剤としてメチルセルロース0.5重量%を溶解した溶液を加えてペーストを調製した。このペーストを集電体としての厚さ100μmのニッケルメッキを施したパンチングメタルに塗着し、80°Cにて1時間乾燥した。得られた電極は、加圧してその全体の厚さを0.35mmに調整し、所定の大きさに切断し、ニッケル製の端子をスポット溶接して取り付けた。かくして負極を得た。

#### 3. 電解液

0.8mol/lの水酸化リチウムを含有した、10mol/lの水酸化カリウム水溶液を電解液として用意した。

#### 4. セパレータ

親水処理を施したポリプロピレン不織布をセパレータとして用意した。

#### 5. 電池の組み立て

上記4で用意したセパレータを上記1で得られた正極と上記2で得られた負極の間に挟み、渦巻き状に捲回し、積層体を作製した。得られた積層体を負極缶に挿入し、負極に取り付けた端子を負極缶に溶接し、ポリプロピレン製のガスケットを装着後、正極に取り付けた端子と正極キャップを溶接した。さらに、上記4で用意した電解液を注入した後、かしめ機で負極缶と正極キャップをかしめて密閉し、スパイラル式円筒形二次電池を得た。なお、この電池は、負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

#### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】実施例1と比較例3の電池について、200サイクル経過後に完全充電状態でそれぞれ解体し、活物質粉末を取り出してX線回折分析を行った。その結果、図8に示すX線回折チャート(実施例1)及び図9に示すX線回折チャート(比較例3)を得た。これらのX線回折チャートから明らかのように、比較例3の電池ではγ型オキシ水酸化ニッケルとβ型オキシ水酸化ニッケルが混在しているのに対し、実施例1の電池ではβ型オキシ水酸化ニッケルしか認められず、γ型オキシ水酸化ニッケルの生成抑制効果を長期にわたって維持していたことがわかる。一方、完全放電状態の活物質粉末についても調査したところ、実施例1、比較例3ともにβ型水酸化ニッケルであることがわかった。

#### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】

【実施例5】正極材料の調製を、以下の方法にて行った以外は、実施例1と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例1の1-(1)で得られた水酸化ニッケル粉末97.5重量%と、水酸化カルシウム粉末2.5重量%を混合し、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、5Gの加速度で1時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして水酸化カルシウムを複合化した非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この粉末を所定量の硫酸コバルトを溶解した水溶液中に分散させ、激しく攪拌しながら、且つ該溶

液の pH 値を 1.1 に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、1 時間反応を行った。得られた粉末の粒子断面を X 線マイクロアナライザー (XMA) で元素分析したところ、粒子表面部にコバルトの層が形成されていることが確認された。また、誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分析装置で元素分析したところ、該粉末中のコバルト量は水酸化物に換算した値で 1.2 重量% であることがわかった。さらに、この粉末を濃度 3.0 重量% の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素の存在下、100°C で 10 時間加熱処理し、最後に洗浄し、乾燥した。かくして得られた粉末について実施例 1 の 1-(1) におけると同様にして測定したところ、(001) 面および (101) 面の半価幅は、それぞれ 1.26° および 1.62° であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.15 μm であった。

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】

【実施例 6】正極材料の調製を、以下の方法にて行った以外は、実施例 1 と同様にしてスパイラル式円筒形二次電池を作製した。

正極材料の調製：実施例 1 の 1-(1) で得られた水酸化ニッケル粉末を、粉碎ボールとともに粉碎容器に投入し、遊星ボールミルを用いてアルゴン雰囲気下、5G の加速度で 1 時間粉碎処理した。得られた粉末を純水中にて超音波分散処理し、乾燥した。かくして非晶質水酸化ニッケル粉末を得た。次いで、この粉末を所定量の硝酸

コバルトと硝酸カルシウムを溶解した水溶液中に分散させ、激しく攪拌しながら、且つ該溶液の pH 値を 1.1 に制御しながら水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、1 時間反応を行った。得られた粉末の粒子断面を XMA で元素分析したところ、粒子表面部にカルシウムを一部含んだコバルトの層が形成されていることが確認された。また、ICP 発光分析装置で元素分析したところ、粉末中のコバルト量およびカルシウム量は、水酸化物に換算した値で、それぞれ 1.2 重量% および 2 重量% であることがわかった。さらに、この粉末を濃度 3.0 重量% の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、酸素の存在下、100°C で 10 時間加熱処理し、最後に洗浄し、乾燥した。かくして得られた粉末について実施例 1 の 1-(1) におけると同様にして測定したところ、(001) 面および (101) 面の半価幅は、それぞれ 1.24° および 1.56° であった。また、レーザー散乱法による平均粒子径は、1.09 μm であった。

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】（電池特性の評価）実施例 5 乃至 8 で作製した各電池について、先の電池特性の評価のところで述べた条件で活性化した後、先の電池特性の評価におけると同様にして充放電サイクル試験を行った。サイクル初期と、200 サイクル経過後の活物質利用率を算出し、得られた結果を先に求めた半価幅及び平均粒子径の値とともに表 3 にまとめて示す。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 4/74

識別記号

4/80  
10/30

F I	テマコード' (参考)
H 01 M 4/74	A
	C
4/80	C
10/30	A

F ターム(参考) 4G048 AA02 AB01 AB02 AC06 AD03  
AD06 AE05  
5H017 AA02 BB16 CC01 CC05 CC25  
DD01 EE04 HH01 HH03 HH06  
5H028 AA01 AA05 AA06 BB10 CC07  
CC08 CC10 CC12 CC17 EE01  
EE05 EE06 EE10 FF04 HH01  
HH03 HH05 HH10  
5H050 AA03 AA07 AA08 BA11 CA03  
CB17 DA06 DA09 DA10 DA11  
EA01 EA23 FA12 FA15 FA17  
FA18 GA18 GA22 HA01 HA05  
HA10 HA13